Charakterisierung angeregter Zustände oktaedrischer Verbindungen mit s^2 Elektronenkonfiguration durch zeitaufgelöste Tieftemperaturspektroskopie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Joachim Degen
aus Gronau

Düsseldorf 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0107

Charakterisierung angeregter Zustände oktaedrischer Verbindungen mit s^2 Elektronenkonfiguration durch zeitaufgelöste Tieftemperaturspektroskopie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Joachim Degen
aus Gronau

Düsseldorf 1985

Referent: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Korreferent: Prof. Dr. D. Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 5.7.1985

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1981 bis Mai 1985 am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Professor Dr. H.-H. Schmidtke angefertigt.

Professor Dr. H.-H. Schmidtke danke ich für die Anregung dieser Arbeit, seine freundliche Unterstützung, sein ständiges Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Priv. Doz. Dr. H. Kupka, MPI für Strahlenchemie Mülheim, bin ich dankbar für die Überlassung von Unterlagen, die Berechnungen der vibronischen Kopplungskonstanten wesentlich vereinfachten.

Priv. Doz. Dr. C.A. Dreismann, Iwan N. Stranski Institut TU Berlin, danke ich für zahlreiche Diskussionen zur Theorie der Energiedissipation sowie für die Anregung zu Messungen nach Abschnitt 4.3.2.2.

Dr. K. Schmitt, Physikalisches Institut der Universität Münster, danke ich für die Überlassung der mit s^2- Ionen dotierten Kristalle.

Während dieser Arbeit habe ich mich am Institut für Theoretische Chemie sehr wohl gefühlt; dies verdanke ich der Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft aller Mitarbeiter. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken, darunter besonders:

bei Dr. Schönherr für seine Hilfe bei der Einarbeitung in das Gebiet der s^2- Systeme;

bei Herrn Linder für den Aufbau des Laserlicht-Choppers und die Elektronik zur Regelung der Anregungsintensität;

bei Herrn Eifert für seine Unterstützung bei der Programmierung des Kleinrechners und für die Erstellung von Maschinenprogrammen;

bei Frau Schuck für die rasche und sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen und

bei Frau Graßhoff für zahlreiche Hilfen im täglichen Instituts-betrieb.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1. s^2 und sp Elektronensysteme	3
2.1.1. Einmischungen höherer Konfigurationen in nsnp	7
2.2. Vibronische Kopplung	9
2.2.1. Born-Oppenheimer Ansatz und adiabatische Approximation	9
2.2.2. Kopplungsoperator, Störungsrechnung	14
2.3. Jahn-Teller Effekt	19
2.3.1. Statischer und dynamischer Jahn-Teller Effekt	19
2.3.2. Jahn-Teller Effekt zweiter Ordnung	21
2.4. Übergänge und Auswahlregeln	23
2.4.1. Potentialkurvenschemata	26
2.4.1.1. Einfluß der Parameter auf die niedrigsten Potentialminima	27
2.4.1.2. Berechnung von vibronischen Kopplungskonstanten	30
2.4.1.3. Potentialkurven der sp-Folgeterme im Q_2,Q_3-Raum	36
2.4.1.4. Vibronische Kopplungsglieder höherer Ordnung	41
2.4.1.5. Tunnel-Effekt	42
2.4.2. Übergangswahrscheinlichkeiten	45
2.4.2.1. Auswahlregeln	45
2.4.2.2. Intensitätsverteilungen strahlender Übergänge	50
2.4.3. Temperaturabhängigkeit strahlender und nichtstrahlender Übergänge	52
2.5. Lebensdauern	55
2.5.1. Kinetik in einem Drei-Niveau System	55

2.5.2. Energetischer Abstand zweier angeregter Zustände 60
2.6. Kopplung des Moleküls an seine Umgebung 61
2.6.1. Stationäres Systeme 63
2.6.2. Übergangsraten aus zeitabhängiger Störungsrechnung 66
2.6.3. Dynamische Darstellung 70
2.6.3.1. Definition und grundlegende Eigenschaften der Transformation 71
2.6.4. Dynamische Fluktuationen 76
2.6.4.1. Der "ungestörte" Teil $\underline{H}_0$ von $\underline{H}$ und die Kopplung $\underline{V}$ 76
2.6.4.2. Die Folgerungen aus der D-Darstellung für ein zeitaufgelöstes Experiment 78
2.6.4.3. Zeitskalen für dynamische Fluktuationen 81
2.7. Photoelektronenstatistik 84
2.7.1. Einführung, Definitionen 85
2.7.2. Lebensdauermessung mit Single Photon Counting 87
2.7.3. Dynamische Fluktuationen 89

3. Experimenteller Teil 91
3.1. Darstellung der Verbindungen 91
3.2. Experimenteller Aufbau 91
3.2.1. Probenkühlung 91
3.2.2. Anregungslicht, Monochromator 93
3.2.3. Photodetektor, Photon Counting 95
3.3. Lebensdauermessungen 96
3.3.1. Multi-Channel Scaling (MCS) 98
3.3.2. Time Correlated Single Photon Counting (TCSP) 100
3.3.3. Auswertung 102
3.4. Fluktuationsmessungen 105
3.4.1. Time-gate Methode 105

3.4.2. Time-difference Methode 106

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion 109
4.1. Lebensdauern 109
4.1.1. Mehrkomponentige Abklingzeiten 109
4.1.2. Energetischer Abstand zwischen Γ_1^- und Γ_4^- 118
4.2. Tieftemperaturspektren 120
4.2.1. Schwingungsfeinstruktur 120
4.2.2. Dynamischer Jahn-Teller Effekt zweiter Ordnung im angeregten Zustand 123
4.3. Auflösung der Feinstruktur mit zeitaufgelöster Spektroskopie 125
4.3.1. Messungen mit der time-gate Methode; Te(IV) 125
4.3.2. Messungen mit der time-difference Methode; Te(IV) 127
4.3.2.1. Photon pile-up 129
4.3.2.2. $\langle I \rangle$ - Abhängigkeit der time-difference Methode 136
4.3.3. Ergebnisse für Sn^{++} und Tl^{+} in KJ 139

5. Zusammenfassung 142

6. Anhang 145
6.1. Die Ableitungen $\partial V/\partial Q_i$, $i = 1,2,\ldots,6$ 145
6.2. Angaben zur time-gate Methode 146
6.3. Angaben zur time-difference Methode 146

7. Literaturverzeichnis 147

1. Einleitung

Optische Spektren von Verbindungen mit geschlossener s- Schale sind an zahlreichen Beispielen untersucht worden. Aus relativ breiten Banden (HWB größer ca. 1000 cm^{-1}), die typisch sind für eine Änderung der Elektronenkonfiguration bei entsprechenden s-p- Übergängen, lassen sich Angaben über Geometrien im angeregten Zustand machen, insbesondere, wenn eine Schwingungsstruktur auflösbar ist. Solche Ergebnisse werden durch die Theorie der vibronischen Kopplung und des Jahn-Teller Effektes ermöglicht. Temperaturabhängige Lebensdauermessungen geben Auskunft über die Kinetik der Lumineszenz und lassen Schlüsse auf die Lage angeregter Elektronenzustände zu, aus denen keine Emission erfolgt.

Für die theoretische und experimentelle Untersuchung zur Charakterisierung angeregter Zustände bieten sich s^2- Systeme an, da sie i.a. eine intensive Lumineszenz zeigen, experimentell also leicht zugänglich sind. Dies ist insbesondere für die Entwicklung und Erprobung neuartiger zeitaufgelöster Untersuchungsverfahren zur Auflösung von Feinstruktur breiter Banden von Bedeutung. Die Theorie ist für das einfachste Fernelektronensystem (sp- Konfiguration im angeregten Zustand) mit hoher (oktaedrischer) Symmetrie nicht zu umfangreich, um sie zusammen mit experimentelle Ergebnissen darzustellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Lage der niedrigsten angeregten Zustände aus temperaturabhängigen Lebensdauermessungen und der jeweiligen Verzerrung im angeregten Elektronenzustand aus der spektralen Verteilung der Emission. Die

vibronischen Kopplungskonstanten werden in einem einfachen quantenmechanischen Modell berechnet. Eine neue Theorie zur Beschreibung von Energiedissipation bzw. irreversiblen Prozessen wird dargestellt und mit herkömmlichen Methoden verglichen. Die Vorhersage sog. dynamischer Fluktuationen in der Probenemission (Intensitätsschwankungen) in kleinen Zeitskalen soll überprüft werden. Außerdem soll der praktische Nutzen solcher zeitaufgelösten Messungen am Beispiel einiger s^2- Verbindungen demonstriert werden.

2. Theorie

2.1. s^2 und sp Elektronensysteme

Die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen sind Komplexe der vierten und fünften Periode (Selen bzw. Tellur) und in Alkalihalogenidkristalle dotierte Phosphore der dritten Hauptgruppe (Sn^{++}, Tl^{+} in KJ). Die Zentralionen, die oktaedrisch von negativ geladenen Halogenen umgeben sind, haben stets die Grundzustandskonfiguration $...d^{10}s^2$ (Selen und Tellur mit der Oxidationsstufe +4). Als niedrigste angeregte Konfiguration resultiert nsnp. Die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen, die Spin-Bahn-Kopplung, die oktaedrische Umgebung und die vibronische Kopplung liefern das Termsystem des Chromophors. Die Zahl und Symmetrien der resultierenden Terme ergeben sich aus der jeweiligen Elektronenkonfiguration.

Abschnitt 2.1.1. behandelt die Konfigurations- bzw. Termwechselwirkung gruppentheoretisch. In Abschnitt 2.4. gehen wir von dem Hamiltonoperator für ein Zentralion aus und setzen eine Störungsrechnung für die verschiedenen Wechselwirkungen an. Für die Erklärung der optischen Spektren und Lebensdauermessungen sowie deren Temperaturabhängigkeiten ist die vibronische Kopplung erforderlich, sie wird in einem gesonderten Abschnitt (2.2.) behandelt; die Termlagen werden in Abschn. 2.4. berechnet.

Zu einem freien Ion mit s^2-Konfiguration gehört ein ^1S-Term, aus der sp-Konfiguration resultieren ^1P und ^3P. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung liefert keine Aufspaltung für ^1S und ^1P (neue Bezeichnung $^1S_0$ bzw. $^1P_1$, vgl. Abb.1); aus ^3P resultieren

^3P_o, $^3P_1$, $^3P_2$. Mit gruppentheoretischen Methoden lassen sich Entartungsgrad und Rasse der Terme bestimmen, die sich aus der Berücksichtigung der oktaedrischen Umgebung der Zentralionen ergeben. Das freie Ion hat die Symmetrie der Drehspiegelgruppe $K_h = K \times C_I$. K bezeichnet die Drehgruppe und C_I ist die Gruppe mit den Elementen I (Inversion) und E (identische Transformation).

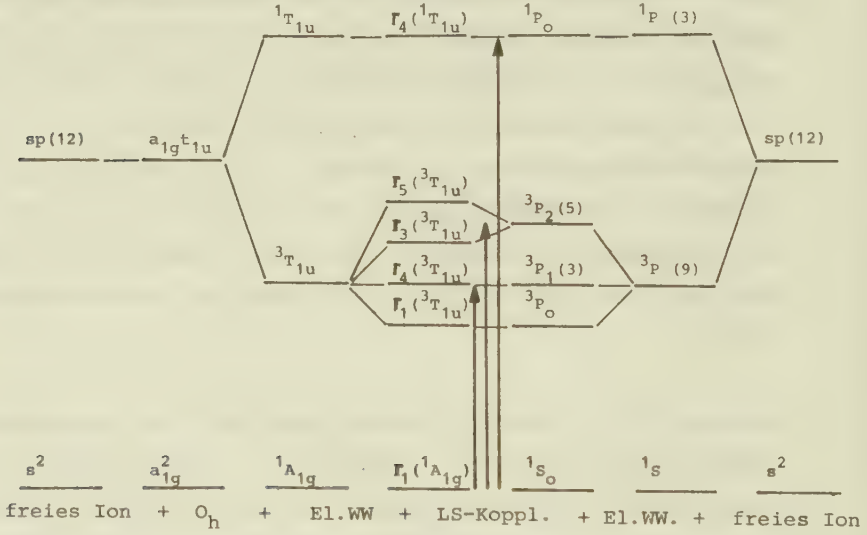


Abb.1: Termschema für Ionen mit s^2-Konfiguration, schematisch. Entartungsgrade in Klammern; A,B,C: Absorptionsbanden.

Zu jedem Term gehört eine irreduzible Darstellung dieser Gruppe, die allein durch die Angabe des Gesamtdrehimpulses (Quantenzahl J) bestimmt wird. Darstellungen einer Gruppe lassen sich durch ihren Charakter χ beschreiben; für die irreduziblen Darstellungen der Drehspiegelgruppe lauten sie[1]:

Für reine (eigentliche) Drehungen um den Winkel φ:

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \frac{\sin(J + 1/2)\varphi}{\sin\varphi/2} \qquad (1a)$$

Für Drehspiegelungen (uneigentliche Drehungen) S:

$$\chi^{(J)}(S) = \chi^{(J)}(I\varphi) = \pm \chi^{(J)}(\varphi) \qquad (1b)$$

Für gerade (+) bzw. ungerade (-) Parität:

$$\chi^{(J)}(I) = \pm (2J+1) \qquad (1c)$$

Das Zentralion ist oktaedrisch von sechs Halogenionen umgeben (Se(IV) bzw. Te(IV) von Cl^- oder Br^- und Sn^{++} bzw. Tl^+ von J^-), sie erzeugen ein oktaedrisches Feld der Symmetrie O_h. Diese Symmetriegruppe umfaßt 48 Elemente in insgesamt 1o Klassen. Tab. 1 gibt die Charaktere der irreduziblen Darstellungen für die Punktgruppe O_h an.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC_2'$	
a_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1^+
a_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	Γ_1^-
a_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2^+
a_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	Γ_2^-
e_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	Γ_3^+
e_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	Γ_3^-
t_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	Γ_4^+
t_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	Γ_4^-
t_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	Γ_5^+
t_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	Γ_5^-

Tab. 1: Charakterentafel für die Punktgruppe O_h

Die Darstellungen, die in der Drehspiegelgruppe der Kugel irreduzibel sind, werden in O_h i.a. reduzibel. Mit Hilfe der Reduktions-

formel lassen sich die irreduziblen Bestandteile einer reduziblen Darstellung bestimmen:

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \cdot \sum_k \chi_{\Gamma_i}(R_k)\, \chi_{\Gamma}(R_k) \qquad (2)$$

Darin bedeuten

n_{Γ_i} = Anzahl der irred. Darst. Γ_i, die in Γ enthalten sind

h = Gruppenordnung

$\sum_k$ = Summe über alle Klassen

λ_k = Anzahl der Elemente der k-ten Klasse

$\chi_{\Gamma_i}(R_k)$ = Char. des Elementes R_k aus der k-ten Klasse der irred. Darstellung Γ_i

$\chi_{\Gamma}(R_k)$ = der entsprechende Charakter der indizierten Darst. Γ

So erhält man für die Folgeterme von ^1S_o, $^1P_1$, ^3P_o, $^3P_1$ und $^3P_2$ (vgl. Abb. 1):

^1S_o — $\Gamma_1(^1A_{1g})$; Abkürzung: Γ_1^+

$^1P_1$ — $\Gamma_4(^1T_{1u})$

^3P_o — $\Gamma_1(^3T_{1u})$; Abkürzung: Γ_1^-

$^3P_1$ — $\Gamma_4(^3T_{1u})$; Abkürzung: Γ_4^-

$^3P_2$ — $\Gamma_3(^3T_{1u}) + \Gamma_5(^3T_{1u})$

Hinter einem Term in Bethescher Nomenklatur schreibt man zur Verdeutlichung in Klammern auch den Term in Mullikenscher Nomenklatur, der sich ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ergibt; beide Schreibweisen sind in Tab. 1 angegeben.

Das Termschema für die s^2- bzw. sp-Konfiguration ist schematisch in Abb. 1 angegeben. Ausgehend von den Werten für ein freies Ion, sind die Aufspaltungen und üblichen Bezeichnungen eingetragen, wie sie sich bei Berücksichtigung von oktaedrischer Umgebung, Elektronenwechselwirkung und LS-Kopplung ergeben; die Absorptionsbanden sind mit A, B und C eingezeichnet.

2.1.1. Einmischen höherer Konfigurationen in nsnp

Eine Symmetrieerniedrigung nach O_h macht die Darstellung einiger höherer Konfigurationen reduzibel, so daß neben n'sp bzw. nsn'p weitere Konfigurationen in nsnp einmischen können. Außer den nächst höheren sp- (in O_h: $a_{1g}t_{1u}$-) Konfigurationen koppelt erst eine sf-Folgekonfiguration an $a_{1g}t_{1u}$ (aus nsnp). Davon wird in Abschnitt 2.4.1.2. bei der Berechnung von Kopplungskonstanten mehrfach Gebrauch gemacht. Abb. 2 zeigt die Energien einiger Konfigurationen für Sn^{++}, Tl^{+} und Te(IV) Ionen bezogen auf ns^2 (n=5,6). Angegeben ist die mittlere Energie der aus einer Konfiguration resultierenden experimentell gefundenen Terme[2]:

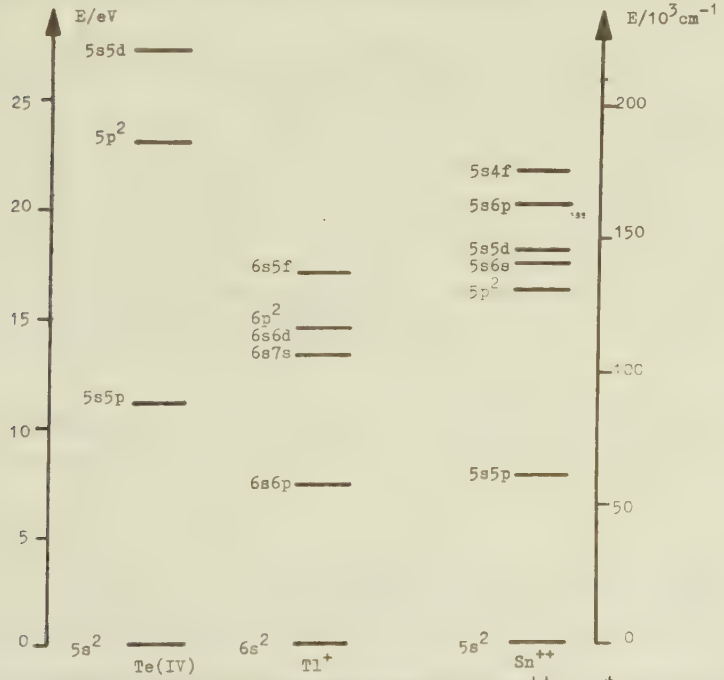


Abb. 2: Energien einiger Konfigurationen für Sn^{++}, Tl^{+} und Te(IV). Aufgetragen sind Mittelwerte der gemessenen Termlagen.

Terme aus einer sf-Konfiguration liegen für Sn^{++} ca. $1.1 \cdot 10^5 cm^{-1}$ (13.6 eV), für Tl^{+} ca. $.76 \cdot 10^5$ cm^{-1} (9 eV) und Te(IV) mehr als $1.3 \cdot 10^5$ cm^{-1} (16.1 eV) höher als Folgeterme der niedrigsten sp-Konfiguration. Die Energien der nsnp-Folgeterme (n=5,6) unterscheiden sich von den in Abb.2 eingezeichneten Werten um weniger als $1.7 \cdot 10^4$ cm^{-1} (2.2 eV); die niedrigsten angeregten Zustände resultieren deshalb vorwiegend aus sp-Konfigurationen.

2.2. Vibronische Kopplung

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung (vibratorisch und elektronisch = vibronisch) wird ausführlich in einer Reihe von Lehrbüchern und Übersichtsartikeln behandelt[3-6]. In diesem Abschnitt werden die Voraussetzungen erläutert und daraus einige wesentliche Folgerungen gezogen, die sich aus der vibronischen Kopplung im Rahmen dieser Arbeit ergeben.

2.2.1. Born-Oppenheimer Ansatz und adiabatische Approximation

Kernkoordinaten sind stets mit großen Buchstaben bezeichnet, $\underline{r}$ ist der Vektor für die Elektronenkoordinaten. Der Oktaeder MX_6 mit N = 7 Atomen hat 3N-6 = 15 Schwingungsfreiheitsgrade, die Gleichgewichtslage im elektronischen Grundzustand wird mit Q_o bezeichnet. $Q = (Q_1, Q_2, \ldots, Q_{15})$ steht für den Satz der Normalkoordinaten, in denen sich neben der kinetischen Energie auch die potentielle Energie für die Schwingungsbewegung der Kerne als rein quadratische Form schreiben läßt: $V(Q) = 1/2\ M_i \omega_i^2 Q_i^2$ mit der Schwingungskreisfrequenz $\omega_i = 2\pi\nu_i$ der i-ten Normalschwingung und der ihr zugeordneten reduzierten Masse M_i.

Der Gesamtoperator für die Kern- und Elektronenbewegung eines Moleküls lautet:

$$H = T(\underline{r}) + T(Q) + V(\underline{r},Q) + V(Q) + V(\underline{r}) \qquad (3)$$

Darin sind $T(\underline{r})$ und $T(Q)$ die Operatoren für die kinetische Energie Elektronen bzw. der Kerne; $V(\underline{r},Q)$ enthält die Wechselwirkung der Elektronen des Zentralions mit den Kernen; $V(Q)$ ist die potentielle

Energie für die Schwingungsbewegung der Kerne und $V(\underline{r})$ steht für die Coulomb-Abstoßung der Elektronen des Zentralions. Bei festem Q schreibt sich der Hamiltonoperator für die Elektronenbewegung [3]:

$$H_e = T(\underline{r}) + V(\underline{r},Q) + V(\underline{r}) \qquad (4)$$

Die Eigenwerte $E_e(Q)$ und Eigenfunktionen $\psi_e(\underline{r},Q)$ hängen dann parametrisch von Q ab; e indiziert den Elektronenzustand. Nach Born-Oppenheimer wird die Lösung der molekularen Schrödingergleichung $H\bar{\Psi} = E\bar{\Psi}$ durch eine Entwicklung nach Produkten aus Elektronenwellenfunktionen $\psi_e(\underline{r},Q)$ angesetzt, die Eigenfunktionen zu H_e sind, und Entwicklungskoeffizienten $\chi(Q)$:

$$\Psi(\underline{r},Q) = \sum_t \chi_t(Q)\,\psi_t(\underline{r},Q) \qquad (5)$$

Mit diesem Ansatz für die Eigenfunktionen von H erhält man nach Multiplikation der Schrödingergleichung $H\bar{\Psi} = E\bar{\Psi}$ von links mit $\bar{\Psi}$ und Integration über die Elektronenkoordinaten ein System gekoppelter Differentialgleichungen für $\chi(Q)$.[3,4] Dieser Separationsansatz führt zu zwei Gleichungstypen: einem für die Elektronenbewegung (Gl.(4)) und einem für die Kernbewegung: $C_{u,t}\chi_u(Q) = 0$; der Operator $C_{u,t}$ enthält erste und zweite Ableitungen nach Q. Die Kopplungsglieder im Differentialgleichungssystem für die $\chi(Q)$ sind für nichtentartete Elektronenzustände mit großem energetischen Abstand vernachlässigbar, für entartete Zustände können die $C_{u,t}$ mit $t \neq u$ von Bedeutung sein; sie sind z.B. für den Jahn-Teller Effekt verantwortlich[3], der in Abschnitt 2.3. behandelt wird. Betrachtet man nur das entkoppelte System der Differentialgleichungen für die $\chi(Q)$, resultiert für jeden Elektronenzustand $\psi_e(\underline{r},Q)$ genau ein Entwicklungskoeffizient $\chi(Q)$ und in dieser sogenannten

adiabatischen Näherung ergibt sich die Gesamtwellenfunktion zu

$$\Psi(\underline{r},Q) = \chi_t(Q)\,\psi_t(\underline{r},Q) \qquad (6)$$

Neben der elektronischen Schrödingergleichung (Hamiltonoperator von Gl.(4) läßt sich auch eine Schrödingergleichung für die Kernbewegung angeben:

$$\left[T(Q) + V^t_{eff}(Q)\right] \chi_{t_n}(Q) = E_{t_n}\,\chi_{t_n}(Q) \qquad (7)$$

wobei V_{eff} vom Elektronenzustand abhängt, da es die "elektronische" Energie $E_t(Q)$ enthält; n steht für einen Satz von 3N - 6 Schwingungsquantenzahlen.

Die im Vergleich zu den Kernen sehr viel leichteren und damit beweglicheren Elektronen folgen der Kernbewegung adiabatisch, solange die Eigenwerte E_{t_n} einen genügend großen Abstand haben bzw. sich daraus ergebende Potentialkurven sich nicht kreuzen[7]. Als Anhaltspunkt für die Gültigkeit dieser Näherung läßt sich ein Mindestabstand zwischen zwei Potentialkurven $E_e(Q)$ als Eigenwerte zu H_e in Gl.(4) in der Größenordnung der Schwingungsquanten des betrachteten Moleküls angeben[4,6].

Schließlich wird die Gesamtwellenfunktion in der sogenannten "crude" Born-Oppenheimer Näherung als Produkt von Kern- und Elektronenwellenfunktion angesetzt, wobei erstere den festen Wert Q_o, die Gleichgewichtslage im Grundzustand enthält:

$$\Psi(\underline{r},Q) = \psi_t(\underline{r},Q_o)\,\chi_{t_n}(Q) \qquad (8)$$

Entwickelt man $\psi(\underline{r},Q)$ nach Q an der Stelle Q_o bis zum linearen

Glied in Q, ergibt sich:

$$\Psi(\underline{r},Q) = \Psi(\underline{r},Q_o) + \frac{\partial \Psi}{\partial Q}\Big|_o Q + \ldots \qquad (9)$$

Gl.(8) geht über in Gl.(6), wenn man voraussetzt, daß die Elektronenwellenfunktion $\Psi(\underline{r},Q)$ nur schwach von den Kernkoordinaten abhängt, d.h. $\partial\psi/\partial Q\big|_o \approx 0$. Der Unterschied zur Born-Oppenheimer Approximation liegt in der Wahl einer einzigen, festen Kernlage Q_o, die in die Elektronenwellenfunktion eingeht[3]. Damit ist die Gesamtwellenfunktion separiert in einen elektronischen und einen vibratorischen Anteil, der jeweils nur von den Elektronen- bzw. Kernkoordinaten abhängt.

Das Energieniveauschema, wie es sich nach den angegebenen Voraussetzungen ergibt, ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben. In der

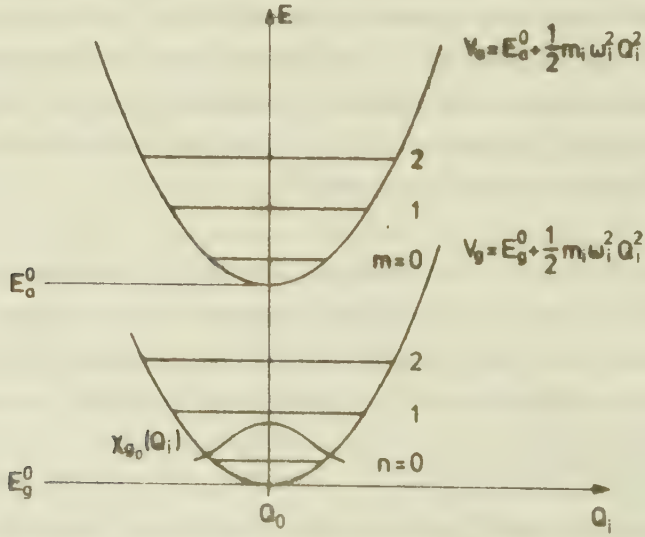


Abb. 3: Energieniveauschema in der "crude" Born-Oppenheimer Näherung für harmonische Potentiale entlang einer Kernkoordinate Q_i, schematisch

harmonischen Näherung (Potential V(Q) in Gl.(3) rein quadratisch in den Q_i) sind die Kernwellenfunktionen $\chi(Q)$ die Eigenfunktionen zum harmonischen Oszillator. Die Gesamtfunktion ist das Produkt aus Kern- und Elektronenfunktion; die Gesamtenergie des Systems ergibt sich als Summe der "elektronischen" Energie E_e (Eigenwert zu H_e in Gl.(4) an der Stelle Q_o und der jeweiligen Schwingungsenergie. Die Potentialkurven $E_e(Q)$ haben ihr Minimum bei Q_o. Im folgenden Abschnitt wird nun die Bewegung der Kerne durch eine Störungsrechnung berücksichtigt.

Tab. 2: Irreduzible Bestandteile der Darstellungsprodukte $\Gamma_i \times \Gamma_j$ der Gruppe O_h. $g \times u = u \times g = u$ bzw. $g \times g = u \times u = g$ für g(erade) bzw. u(ngerade) Darstellungen.

O	a_1	a_2	e	t_1	t_2
a_1	a_1	a_2	e	t_1	t_2
a_2	a_2	a_1	e	t_2	t_1
e	e	e	a_1+a_2+e	t_1+t_2	t_1+t_2
t_1	t_1	t_2	t_1+t_2	$a_1+e+t_1+t_2$	$a_2+e+t_1+t_2$
t_2	t_2	t_1	t_1+t_2	$a_2+e+t_1+t_2$	$a_1+e+t_1+t_2$

2.2.2. Kopplungsoperator, Störungsrechnung

Statt der Voraussetzung, das Zentralion sei von einem statischen Feld umgeben (Punktladungen am Ort der Kerne im Gleichgewichtsabstand), soll jetzt die Schwingungsbewegung in der Wechselwirkung $V(\underline{r},Q)$ zwischen Elektronen und Kernen berücksichtigt werden. Dazu wird der Operator für das Potential $V(\underline{r},Q)$ in eine Taylor-Reihe entwickelt um die Kerngleichgewichtslage Q_o des Moleküls im elektronischen Grundzustand (vgl.2.2.1, Gl.(9)):

$$V(\underline{r},Q) = V(\underline{r},Q_o) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left.\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right|_o \cdot Q_i + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1 \\ (i\neq j)}}^{3N-6} \left.\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j}\right|_o \cdot Q_i Q_j + \ldots \qquad (1o)$$

Die Summation läuft über alle Normalkoordinaten; der zweite Summand in Gl.(1o) wird mit ΔV abgekürzt. Der Operator ist separiert in Anteile, die nur auf Elektronen- bzw. nur auf Kernkoordinaten wirken. In erster Ordnung Störungsrechnung für die Elektronenwellenfunktionen und Abbruch der Reihe (1o) nach dem linearen Glied ergibt sich ($\Psi^o = \Psi(\underline{r},Q_o)$):

$$E_e(Q) = E_e^o + \langle \Psi_e^o | \Delta V | \Psi_e^o \rangle \qquad (11)$$

für die korrigierten Energien. E_e^o ist Eigenwert zum Hamiltonoperator aus Gl.(4) an der Stelle Q_o. Q_i und die Summation in ΔV aus Gl.(1o) lassen sich vor die Integrale über die Elektronenkoordinaten ziehen. Korrekturen zu den ungestörten Eigenfunktionen bzw. Eigenwerten treten nur dann auf, wenn Matrixelemente der Form

$$\langle \Psi_{1_\gamma}^o \left| \left.\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right|_o \right| \Psi_{1_{\gamma'}}^o \rangle \qquad (12)$$

endlich sind (γ bzw. γ' bezeichnen die Komponenten von Ψ_1^o). Sie können nur dann von Null verschieden sein, wenn das direkte

Produkt der irreduziblen Darstellungen von ψ_1^o, Q_i und ψ_1^o die totalsymmetrische Darstellung enthält ($\partial v/\partial Q_i$ transformiert sich wie Q_i). Man erhält das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen $\Gamma x \Gamma'$ durch spaltenweise Multiplikation der Zeile Γ mit Zeile Γ' der Charakterentafel aus Tab. 1. Ausreduktion nach Gl.(2) in Abschn. 2.1. liefert für die möglichen Produkte in O_h die Multiplikationstafel nach Tab. 2.

Für Diagonalelemente ergibt sich eine wichtige Folgerung: Für totalsymmetrische Moden (Q_1 transformiert sich in O_h wie a_{1g}) sind Korrekturen der Energiewerte E_e^o stets möglich, da das direkte Produkt einer Darstellung mit sich selbst ($\Gamma_{\psi_1^o} \times \Gamma_{\psi_1^o}$) immer a_{1g} enthält und damit auch $\Gamma_{\psi_1^o} \times \Gamma_{Q_i} \times \Gamma_{\psi_1^o}$ für $i = 1$.

Für entartete Zustände ergeben sich weitere mögliche "aktive" Moden. So gilt beispielsweise in der Gruppe O_h für einen dreifach entarteten Zustand $\Gamma_4(^3T_{1u})$:

$$t_{1u} \times t_{1u} = a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g} \qquad (13)$$

Das bedeutet, daß für $Q_1(a_{1g})$, $Q_2, Q_3(e_g)$ und $Q_4, Q_5, Q_6(t_{2g})$ endliche Matrixelemente (12) bzw. in Gl.(11) möglich sind. t_{1g} tritt nicht auf, der Oktaeder hat keine Normalschwingung dieser Rasse.

Matrixelemente der Form (12) führen zu Verschiebungen der Potentialkurven entlang Q_i und zu Absenkungen relativ zu den Potentialkurven in der "crude" Born-Oppenheimer Approximation (vgl. Abb. 3). Abb. 3a zeigt schematisch die Potentialkurven, die sich unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung ergeben. Für den

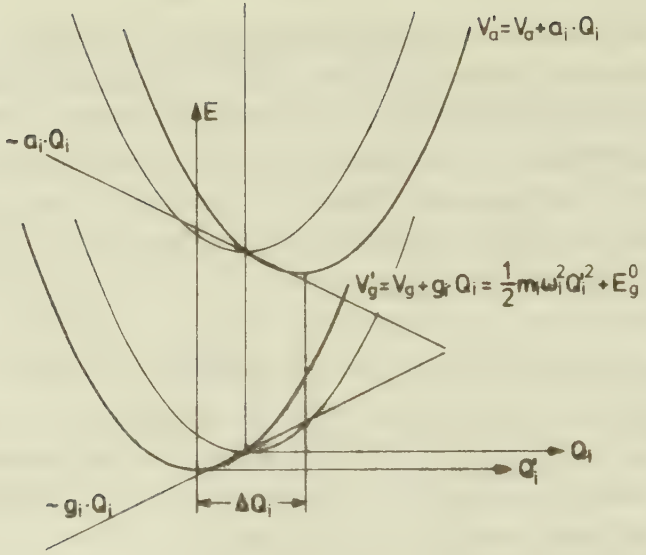


Abb. 3a: wie Abb. 3, jedoch unter Berücksichtigung vibronischer Kopplung

angeregten (Ψ_a) bzw. Grundzustand (Ψ_g) mögen für eine Koordinate Q_i folgende endliche Elemente auftreten:

$$a_i = \langle \Psi_a | \frac{\partial V}{\partial Q_i}\Big|_0 | \Psi_a \rangle \quad ; \quad g_i = \langle \Psi_g | \frac{\partial V}{\partial Q_i}\Big|_0 | \Psi_g \rangle \qquad (14)$$

Die Störungsrechnung liefert für E_g bzw. E_a aus Abb. 3 Korrekturen der Form $g_i Q_i$ bzw. $a_i Q_i$ (vgl. Gl.(11)); dies sind Geraden mit den Steigungen g_i bzw. a_i. Die neuen Potentialkurven als Summe der "ungestörten" Kurven und Korrekturgeraden sind stets gegen die "ungestörten" Potentialkurven abgesenkt und entlang Q_i gegeneinander verschoben. Für den Grundzustand ergeben sich definitionsgemäß neue Normalkoordinaten (V(Q') rein quadratisch in Q'_i mit neuem Minimum bei Q'_0). Wie in Abb. 3a für eine Koordinate

gezeichnet (Potentialflächen zu nichtentarteten Zuständen können in erster Ordnung nur entlang totalsymmetrischer Koordinaten verschoben sein), sind bei Störungsrechnung entarteter Zustände auch Verschiebungen von Potentialkurvenminima entlang mehrerer (nichttotalsymmetrischer) Koordinaten möglich. Für den dreifach entarteten Zustand $\Gamma_4(^3T_{1u})$ etwa führen Integrale der Form $\langle \psi^o_{\Gamma_4} | \frac{\partial V}{\partial Q_i} | \psi^o_{\Gamma_4} \rangle$ für i=2,3 zu einer Potentialhyperfläche im Q2,Q3-Raum mit drei äquivalenten Minima tetragonaler Symmetrie (T x e Kopplung)[8]. s. Abschn. 2.4.1.2. .

In zweiter Ordnung Störungsrechnung zur vibronischen Kopplung treten quadratische Glieder in Q_i auf. Die rein quadratischen Glieder beschreiben für eine vorgegebene Normalschwingung Änderungen der Kraftkonstanten verglichen mit dem Grundzustand (vgl. 2.4.1.); gemischt quadratische Glieder bewirken eine Drehung einer Normalkoordinate gegenüber der Richtung im elektronischen Grundzustand. Das Auftreten derartiger Drehungen wird durch den Dushinsky-Effekt beschrieben[9,10]. Auf die rein quadratischen Glieder wird in Abschn. 2.4.1. kurz eingegangen; auf die Beschreibung des Dushinsky-Effektes wird verzichtet, zumal die Experimente keine Hinweise für das Auftreten dieser Koordinatendrehungen liefern.

Nichtdiagonalelemente sind für den energetisch tiefsten sp-Folgezustand von Bedeutung: über vibronische Kopplung können nur Zustände der Rasse Γ_{Q_i} in $\Gamma_1(^3T_{1u})$ einmischen, für die Matrixelemente $\langle \psi^o_{\Gamma_1} | \frac{\partial V}{\partial Q_i} | \psi^o_{\Gamma} \rangle$ endlich sind (vgl. (12)). Für Γ sind die Darstellungen der sp-Folgeterme möglich: a_{1u}, t_{1u}, e_u und t_{2u} (vgl. Abb. 1). Dann muß Q_i sich wie eine gerade Oktaeder-

schwingung transformieren: a_{1g}, e_g oder t_{2g}. Von den möglichen direkten Produkten $a_{1u} \times \Gamma_{Q_i} \times \Gamma$ enthalten neben den Diagonalelementen (mit $\Gamma_{Q_1} = a_{1g}$) nur $a_{1u} \times e_g \times e_u$ bzw. $a_{1u} \times t_{2g} \times t_{2u}$ die totalsymmetrische Darstellung (Tab. 2). In Γ_1^- mischen nur $\Gamma_3(^3T_{1u})$ über $Q_2, Q_3(e_g)$ und $\Gamma_5(^3T_{1u})$ über $Q_4, Q_5, Q_6(t_{2g})$ ein (Effekt zweiter Ordnung, vgl. Abschn. 2.3.2.).

2.3. Jahn-Teller Effekt

Das Jahn-Teller Theorem[11,12] besagt: Ein nichtlineares Molekül in einem bahnentarteten Zustand verzerrt sich so, daß die Entartung aufgehoben wird[3]. Jahn und Teller konnten zeigen, daß es für ein beliebiges nichtlineares Molekül stets mindestens eine nichttotalsymmetrische Mode gibt, die zu endlichen Gliedern der Form (12) führt.

Der Jahn-Teller Effekt hat großen Einfluß auf Folgeterme der sp-Konfiguration; von besonderem Interesse sind im Rahmen dieser Arbeit die beiden niedrigsten Zustände $\Gamma_4(^3T_{1u})$ und $\Gamma_1(^3T_{1u})$. Ersterer ist dreifach entartet und unterliegt damit dem Jahn-Teller Effekt (JTE); dieser Fall wird in Abschn. 2.3.1. behandelt.

2.3.1. Statischer und Dynamischer Jahn-Teller Effekt

Bei Bersuker[4] treten die Begriffe "statisch" und "dynamisch" im Zusammenhang mit sogenannten Durchtunnelungszeiten auf. Für den hier vorliegenden JTE im angeregten Zustand mit Potentialbarrieren, die wesentlich höher sind als die Schwingungsenergie der Moleküle (s.2.4.2., Abb. 4 bis 6), liegt ein dynamischer JTE vor, wenn die Wahrscheinlichkeit für das Durchtunneln durch einen Potentialwall in ein anderes Minimum der Potentialfläche groß gegen die Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand ist. Entsprechend ist beim statischen JTE die Lebensdauer der Emission groß gegen die "Tunnelzeit" für den Übergang in ein benachbartes Potentialminimum (vgl. 2.4.1.5.).

Beim Beispiel des $\Gamma_4(^3T_{1u})$ (dreifach entartet) erhält man für die möglichen Integrale (12) mit $1_\gamma = \Gamma_4^-$ eine 3 x 3 Matrix. Die Integrale in dieser Matrix lassen sich mit Hilfe der sog. reduzierten Matrixelemente[13] und den Kopplungskoeffizienten über das Wigner-Eckart Theorem berechnen. Von besonderem Interesse sind Potentialflächen im Q_2,Q_3-Raum (vgl. 2.4.1.), da sich die Emissionsspektren der hier untersuchten Verbindungen mit (T x e) Kopplung erklären lassen.

Die Berücksichtigung vibronischer Kopplungsglieder (12) führt zu einer Änderung der Geometrie des Moleküls und damit zu einer Herabsetzung der Symmetrie, so daß die Bahnentartung des Elektronenzustandes aufgehoben wird, wie es das Jahn-Teller Theorem besagt. Die auftretenden Energien sind vergleichbar mit Wechselwirkungsenergien der Spin-Bahn-Kopplung bzw. Elektronenabstoßung (vgl. 2.1.). Daher müssen in einer Störungsrechnung alle Störungen gleichzeitig berücksichtigt werden (siehe 2.4.). Es treten Kopplungskonstanten (Integrale über Elektronenwellenfunktionen) auf, die als Parameter in die Rechnung eingehen. Mit Hilfe der Experimente sollen diese Parameter bestimmt und so Aussagen über Art und Größe der Verzerrungen im angeregten Zustand gemacht werden.

2.3.2. Jahn-Teller Effekt zweiter Ordnung

Korrekturglieder für die Energie in zweiter Ordnung haben entweder die Form $\langle \psi_i^o | \frac{\partial V}{\partial Q_i}\Big|_o | \psi_k^o \rangle$ mit $l \neq k$ oder lassen sich schreiben als $\langle \psi_l^o | \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j}\Big|_o | \psi_l^o \rangle$ für i,j=1,2,...,3N-6. Auftretende Terme mit i=j sind rein quadratisch in Q_i und bestimmen die Öffnung der Potentialkurve (Kraftkonstante k_i). In erster Näherung werden die Kraftkonstanten des Grundzustandes auch für die angeregten Zustände angesetzt (vgl. Abb. 3, $\omega_i = \sqrt{k_i/M_i}$; V(Q) in Abschn. 2.2.1., Gl.(3) hängt nicht vom Elektronenzustand ab); Berücksichtigung rein quadratischer Glieder für die angeregten Zustände führt zum sog. Frequenzeffekt, dem Auftreten eines von eins verschiedenen Quotienten der Schwingungsenergie einer Normalschwingung im angeregten zu der im Elektronengrundzustand: $\beta = \omega^a/\omega^g$.

Gemischt quadratische Glieder verschwinden im Grundzustand definitionsgemäß (s. Einführung der Normalkoordinaten in Abschn. 2.2.1., Abs. 1); für angeregte Zustände sind sie in Abschn. 2.2.2., vorletzter Absatz, kurz behandelt worden.

Bezeichnen k und l in $\langle \psi_l^o | \frac{\partial V}{\partial Q_i}\Big|_o | \psi_k^o \rangle$ nichtentartete Zustände, spricht man von einem sog. Pseudo JTE[3]; insbesondere wenn die beiden Zustände energetisch dicht beieinander liegen, so daß die in den Korrekturtermen für die Wellenfunktionen auftretenden kleinen Energienenner zu großen Mischungskoeffizienten führen. Ist einer der beiden Zustände entartet, können Potentialflächen nichtentarteter Zustände entlang entarteter Koordinaten verschoben werden (Second-order JTE)[14]. Dies ist in Abschn. 2.2.2., letzter

Absatz am Beispiel des $\Gamma_1(^3T_{1u})$ ausführlich gezeigt worden. Kopplungen des Γ_1^- an den Γ_4^-, der energetisch dicht, d.h. nur wenige Wellenzahlen entfernt liegt (s. Abb. 4 in Abschn. 2.4.1.3.), treten nicht auf, da $a_{1u} \times \Gamma_{Q_i} \times t_{1u}$ für alle notwendigerweise geraden Oktaederschwingungen der Rasse Γ_{Q_i} nicht a_{1g} enthält. Wie beim linearen JTE werden vom Experiment Aussagen über Art und Größe der Kopplung zweiter Ordnung erwartet.

2.4. Übergänge und Auswahlregeln

Dieser Abschnitt betrachtet die Potentialkurvenschemata der niedrigsten angeregten Zustände, indem die Folgeterme der 12-fach entarteten nsnp-Konfiguration (vgl. Abb. 1) bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Elektronenwechselwirkung, Spin-Bahn-Kopplung, oktaedrischer Umgebung und vibronischer Kopplung in einer Störungsrechnung untersucht werden.

Der ungestörte Hamiltonoperator H_o des betrachteten Moleküls setzt sich zusammen aus der Summe der Einelektronenoperatoren des freien Ions und dem Operator für das statische Ligandenfeld. Die nsnp-Konfiguration spaltet im oktaedrischen Feld nicht auf; eine s- bzw. eine p- Einelektronenwellenfunktion transformiert sich in O_h wie a_{1g} bzw. t_{1u}, die Konfiguration wird mit $a_{1g}t_{1u}$ bezeichnet (genauer: $a_{1g}^{\ 1}t_{1u}^{\ 1}$). Eigenfunktionen zu H_o, die aus der $a_{1g}t_{1u}$-Konfiguration resultieren, lassen sich als antimetrische Produkte von Einelektronenwellenfunktionen (mit Spin, d.h. Spinorbitalen) schreiben:

$$\Psi^{o} = \mathcal{A}\, \psi_{m_s}(1)\, \psi_{m_s' m_l}(2) \qquad (15)$$

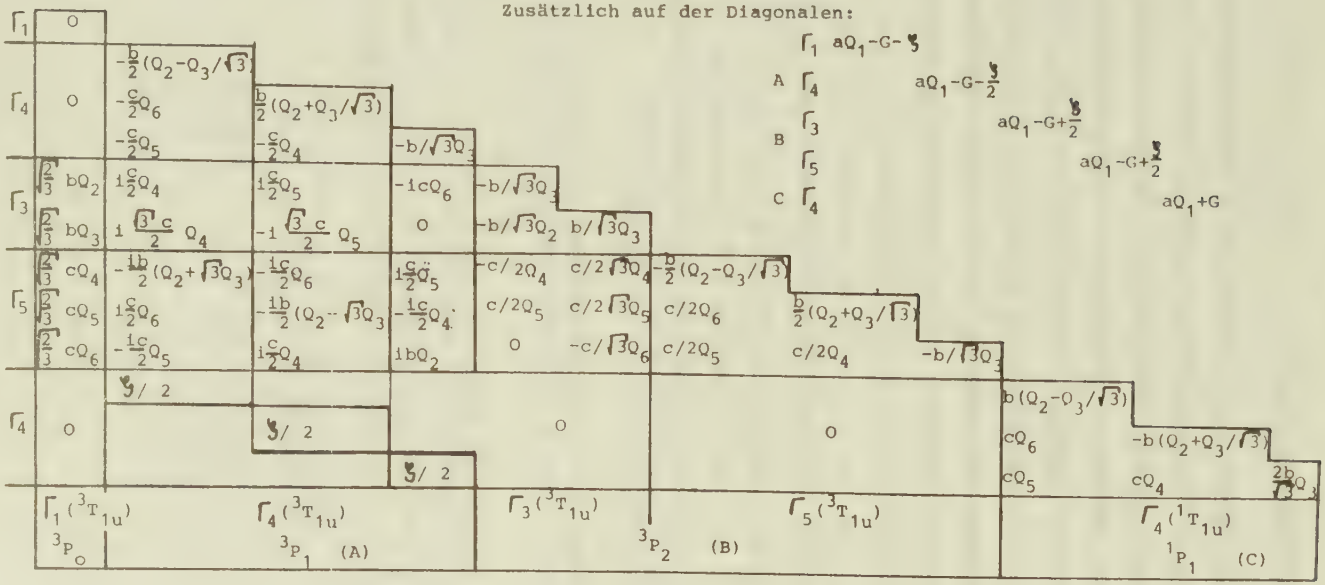
mit m_s, m_s' als Spinquantenzahlen der a_{1g} (ns) bzw. t_{1u} (np)-Funktion und m_l der Bahnquantenzahl der t_{1u}-Funktion; m_s, m_s' und m_l bleiben bei Symmetrieerniedrigung nach O_h "gute" Quantenzahlen. Für m_s und m_s' sind jeweils $\pm$ 1/2, für m_l ist -1, 0, 1 möglich; damit ergeben sich 12 orthogonale Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert ε_o. Für die nachfolgende Störungsrechnung ist es vorteilhaft, den Basissatz so zu wählen, daß möglichst viele Matrixelemente auf

der Diagonalen stehen oder aus Symmetriegründen verschwinden. Als Basis zu H_o lassen sich 12 Heisenberg-Slater Funktionen wählen[8], die sich in der Punktgruppe O_h gerade wie die irreduziblen Darstellungen a_{1u}, e_u, $t_{1u}(2x)$, t_{2u} transformieren, die in Abschn. 2.1. als Folgeterme der $a_{1g}t_{1u}$ bzw. sp-Konfiguration bestimmt wurden (Abb. 1). Das sind die Wellenfunktionen, die in den Abschnitten 2.2. und 2.3. mit $\psi_1^o = \psi_1^o(\underline{r}, Q_o)$ bzw. ψ^o bezeichnet worden sind. Als Ausgangspunkt für eine Störungsrechnung ist somit der ungestörte Hamiltonoperator H_o, der Eigenwert ε_o und ein Satz von Eigenfunktionen ψ_1^o gegeben (für die nur die Symmetrie in unserer Rechnung von Bedeutung ist); sie erfüllen die Schrödingergleichung:

$$H_o \psi_{\Gamma\gamma}^o = \varepsilon_o \psi_{\Gamma\gamma}^o \qquad (16)$$

γ indiziert die Komponenten mehrdimensionaler irreduzibler Darstellungen.

Tab. 3: Wechselwirkungsmatrix $H_C + H_{LS} + H_{oct} + H_{vK}$ für sp-Folgeterme, Teile der Diagonalen sind zusammengefaßt. Erläuterungen siehe Text.



2.4.1. Potentialkurvenschemata

Trägt man die Gesamtenergie eines mölekularen Systems, bestehend aus elektronischer Energie und Kernabstoßung gegen eine Kernkoordinate auf, so erhält man Schnitte der Potentialhyperfläche. Die Korrekturen in den Energien der angeregten Zustände erhält man durch Diagonalisierung der Störmatrix $\langle \psi^o_{\Gamma_\gamma} | H_c + H_{LS} + H_{vK} | \psi^o_{\Gamma_{\gamma'}} \rangle$, wobei die $\psi^o_{\Gamma_\gamma}$ Eigenzustände zu H_o aus Gl.(15) und H_c der Operator für die Elektronenabstoßung, H_{LS} der für die Spin-Bahn-Kopplung und H_{vK} der Hamiltonoperator für die vibronische Kopplung ist. Die gesamte Störmatrix ist in Tab. 3 angegeben[8].

Für den Parameter der Elektronenwechselwirkung steht G; die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ koppelt den $\Gamma_4(^3T_{1u})$ an den $\Gamma_4(^1T_{1u})$. Die Parameter a, b und c geben die Stärke der Kopplung an Moden der Rasse a_{1g}, e_g bzw. t_{2g} an; sie sind definiert als Matrixelemente $\langle \psi^o_{\Gamma_\gamma} | \frac{\partial V}{\partial Q_i} \Big|_o | \psi^o_{\Gamma_{\gamma'}} \rangle$ und in Tab. 4 angegeben[8,15].

Tabelle 4: Kopplungskonstanten für Moden der Rasse a_{1g}(a), e_g(b) und t_{2g}(c).

$$a = \langle \psi^o \Gamma^-_{4\gamma} | \frac{\partial V}{\partial Q_1} \Big|_o | \psi^o \Gamma^-_{4\gamma} \rangle \quad \text{für } \gamma = x,y,z$$

$$b = \pm \quad \psi^o \Gamma^-_{4\gamma} | \frac{\partial V}{\partial Q_2} \Big|_o | \psi^o \Gamma^-_{4\gamma} \rangle \quad + \text{ für } \gamma = x \text{ und } - \text{ für } \gamma = y$$

$$= -\sqrt{3} \langle \psi^o \Gamma^-_{4_z} | \frac{\partial V}{\partial Q_3} \Big|_o | \psi^o \Gamma^-_{4_z}$$

$$c = \langle \psi^o \Gamma^-_{4\gamma} | \frac{\partial V}{\partial Q_i} \Big|_o | \psi^o \Gamma^-_{4\gamma} \rangle \quad \text{für}$$

γ	i	γ'
y	4	z
z	5	x
x	6	y

2.4.1.1. Einfluß der Parameter auf die niedrigsten Potentialminima

In Absorptionsspektren von Systemen mit s^2-Konfiguration lassen sich i.a. A bis C Banden zuordnen [16], wie sie in Abb. 1 angegeben sind. Da Emission meist von einem der energetisch niedrigsten Zustände ausgeht, sind im Rahmen dieser Arbeit besonders die beiden Zustände $\Gamma_1(^3T_{1u})$ bzw. $\Gamma_4(^3T_{1u})$ (in Absorption A-Bande) von Interesse. Je nachdem, ob a, b und/oder c endlich sind, erwartet man verschobene Potentialkurven entlang Koordinaten der entsprechenden Symmetrierassen (gegenüber der Potentialkurve im elektronischen Grundzustand). In der Störmatrix (Tab. 3) tritt die Kopplungskonstante a für die totalsymmetrische Mode nur auf der Diagonalen auf. Wie in Abb. 3a in Abschn. 2.2.2. zu sehen, führt ein endliches a zu einer Verschiebung der Potentialkurven entlang Q_1 und zu einer Absenkung der "ungestörten" Potentialkurve, die für alle sp-Folgeterme gleich ist, da die linearen Kopplungsglieder in Q_1 alle gleich sind: $+aQ_1$.

Für die vibronischen Kopplungskonstanten b und c lassen sich mehrere Fälle unterscheiden:

1) b endlich; c = 0 (T x e) Kopplung, gemäß der Definition von b in Tab. 4 koppelt eine zweifach entartete Mode (e) an einen dreifach entarteten Zustand (T). Die Potentialkurve zu $\Gamma_4(^3T_{1u})$ wird im Q_2,Q_3-Raum verschoben, so daß die Minima Punkte tetragonaler Symmetrie einnehmen[8]. Als Effekt zweiter Ordnung werden über b daneben Anteile von $\Gamma_3(^3T_{1u})$ in den nichtentarteten Zustand $\Gamma_1(^3T_{1u})$ eingemischt.

2) c endlich; b = 0 (T x t) Kopplung, über c koppelt eine dreifach entartete Mode (t) an einen dreifach entarteten Zustand (T). Die einzelnen Komponenten des $\Gamma_5(^3T_{1u})$ werden untereinander gemischt, vgl. Tab. 4. Im Q_4,Q_5,Q_6-Raum haben die Potentialkurven Minima mit trigonaler Symmetrie[7]. Als Effekt zweiter Ordnung für den $\Gamma_1(^3T_{1u})$ erhält man analog zu Fall 1) über c eine Einmischung von $\Gamma_5(^3T_{1u})$.

3) b,c endlich; (T x (e + t)) Kopplung. In diesem allgemeinen Fall treten Verschiebungen der Potentialkurven sowohl entlang der Koordinaten der Symmetrie e_g als auch t_{2g} auf. Die Minima haben i.a. (ortho-)rhombische Symmetrie [17-20].

Die Größe der Spin-Bahn-Kopplung wird durch den Parameter ζ beschrieben; er tritt zunächst auf der Diagonalen der Störmatrix auf (Tab. 3). Mit ζ wächst der Abstand zwischen zwei Potentialkurven. Nichtdiagonalelemente in ζ mischen $\Gamma_4(^1T_{1u})$ mit $\Gamma_4(^3T_{1u})$ und koppeln die zugehörigen Potentialkurven (Tab. 3). So hat z.B. die Kurve zu $\Gamma_4(^1T_{1u})$ im Q_2,Q_3-Raum ein Minimum bei $Q_3 = 0$. Die Kurve zu $\Gamma_4(^3T_{1u})$ hat an dieser Stelle eine Schulter (s. Abb. 4 und 6, sowie Abb. 7 in Abschn. 2.4.1.3.), Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung führt zu drei äquivalenten Minima (s. Fall 1 bei der Diskussion von b und c und Abb. 4, die Potentialkurve zu $\Gamma_1(^3T_{1u})$).

Der Parameter G für die Elektronenwechselwirkung tritt in der Störmatrix nur auf der Diagonalen auf; er regelt den Abstand der Potentialkurven im Energieschema.

Der Einfluß aller Parameter auf die Potentialkurven ist kompliziert und wird in der Literatur ausführlich dargestellt [8,15,17-20].

Häufig führt man die Größen $g = G/\zeta$ und bei der Betrachtung des Q_2, Q_3-Unterraumes $A = 6M_{eg}\omega_{eg}^2\zeta/b^2$ ein mit M_{eg} als der zu Q_2, Q_3 gehörenden reduzierten Masse und ω_{eg} der entsprechenden Schwingungsfrequenz.

In dieser Arbeit wurden Parameter G bzw. ζ verwendet, wie sie sich aus den Lagen der A, B und C Banden in Absorptionsspektren ergeben[16,21]. Sie sind in Tab. 5 zusätzlich zu den Werten für die freien Ionen angegeben.

Tabelle 5: Parameter G und ζ für freie Ionen und Komplexe

Freie Ionen[2], Energien in cm^{-1}

	Te(IV)	Sn^{++}	Tl^{+}
ζ	8000	4050	9350
G	14850	11350	9300

Komplexverbindungen[16], Energien in cm^{-1}, ( ) aus (15)

	$[TeBr_6]^{2-}$	$[TeCl_6]^{2-}$	$[SeBr_6]^{2-}$	$[SeCl_6]^{2-}$
A	21750	25200	20100	-
B	26100	31150	35200	-
C	30100	34800	38800	39000
ζ	4350	5950	15100	(2500)
G	3100	3300	5600	(5000)
$g = G/\zeta$	.71	.55	.37	(.5)

2.4.1.2. Berechnung von Kopplungskonstanten

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß sich die Wechselwirkungsmatrix aus Tab. 3 wesentlich vereinfacht, wenn man voraussetzt, daß die Elektronen am Zentralion lokalisiert sind. Unter dieser Voraussetzung gilt in guter Näherung $a = c = 0$ und $b \neq 0$. In Abschnitt 4 wird dann beschrieben, daß aus den Lumineszenzspektren $b \neq 0$ folgt und sich keine Hinweise auf ein endliches a oder c ergeben, so daß eine weitere Betrachtung im Rahmen des Modells lokalisierter Elektronen zulässig ist. In dieser Näherung verschwinden die Kopplungskonstanten a und c exakt nur unter der zusätzlichen Annahme, daß in $a_{1g}t_{1u}$ keine höheren Konfigurationen einmischen. Unter Benutzung von Ergebnissen aus Abschn. 2.1.1. wird bei der Berechnung von a bzw. c jeweils angegeben, welche Einmischungen zu endlichen Kopplungskonstanten führen.

Die Wechselwirkung $V(\underline{r},Q)$ aus Gl.(3) in 2.2.1. besteht aus Termen proportional $(\underline{r}_i - \underline{R}_k)^{-1}$; i=1,2 und k=1,..,6 mit $\underline{r}_i, \underline{R}_k$ als Vektoren des i-ten Elektrons am Zentralion bzw. der k-ten Ligandenladung und läßt sich nach Kugelflächenfunktionen $Y_\lambda^\kappa(\Theta,\varphi)$ entwickeln[22]. Sind die Elektronen am Zentralion lokalisiert, d.h. ist die Überlappung der Ladungsdichte am Zentralion mit der auf den Liganden vernachlässigbar ($r_i < R_k$ für alle i,k), ist die Entwicklung von folgender einfacher Form:

$$V(r_1,r_2,\Theta_1,\Theta_2,\varphi_1,\varphi_2;\underline{R},\underline{\Theta},\underline{\phi}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{\lambda} \sum_{i=1}^{2} A_{\lambda\kappa} \cdot r_i^\lambda \cdot Y_\lambda^\kappa(\Theta_i,\varphi_i) \qquad (17)$$

mit r_i, Θ_i, φ_i, i=1,2 als Kugelkoordinaten der beiden Elektronen und $\underline{R} = (R_1,R_2,\ldots,R_6)$, ($\underline{\Theta}$ bzw. $\underline{\phi}$ entsprechend) als den Liganden-

koordinaten, die in die Rechnung als Parameter eingehen. Die Entwicklungskoeffizienten $A_{\lambda\varkappa}$ hängen von $\underline{R},\underline{\Theta},\underline{\phi}$ ab; $V(\underline{r},Q)$ ist in Gl.(17) zunächst umgeschrieben auf $V(\underline{r},\underline{R},\underline{\Theta},\underline{\phi})$. V läßt sich als eine Summe von Einelektronenoperatoren schreiben, $V = V_1 + V_2$; die weitere Behandlung erfolgt daher für je ein Elektron mit den Koordinaten r,Θ,φ und $V = V_1$ oder V_2.

Die in den vibronischen Kopplungskonstanten auftretenden Ableitungen $\partial V/\partial Q_i\big|_o$ sollen so umgerechnet werden, daß an die Stelle von Ableitungen nach Normalkoordinaten solche nach Kugelkoordinaten treten, die dann unter Benutzung von Gl.(17) ausgeführt werden können (statt $\partial V/\partial Q_i\big|_o$ wird abkürzend $\partial V/\partial Q_i$ gesetzt und $\underline{R}$ statt $\underline{R}_o$ usw.). Obwohl H_o in Gl.(16) ein elektronenwechselwirkungsfreies System beschreibt, wird als Basis ein Ansatz aus Heisenberg-Slater Funktionen gewählt. Diese antisymmetrischen Produkte aus Einelektronenwellenfunktionen enthalten in der angegebenen Näherung (lokalisierte Funktionen) Kugelflächenfunktionen, so daß sich ein Matrixelement $\langle \Psi^o_{\Gamma_r} | \frac{\partial V}{\partial Q_i} | \Psi^o_{\Gamma_{r'}} \rangle$ als Summe von Integralen über Kugelflächenfunktionen schreiben läßt, die tabelliert sind[2,13]. Auftretende Integrale über Radialanteile von Wellenfunktionen gehen als Konstanten in die Rechnung ein.

Die Kopplungskonstanten a, b und c lassen sich nun angeben:

a) Berechnung von $a = \langle \Psi^o_{\Gamma_{4x}} | \frac{\partial V}{\partial Q_1} | \Psi^o_{\Gamma_{4x}} \rangle$ (Tab. 4).
Zunächst wird Q_1 als Funktion der kartesischen Ligandenkoordinaten geschrieben: $Q_1(\underline{X},\underline{Y},\underline{Z})$ mit $\underline{X} = (X_1,\ldots,X_6)$ usw.. Mit der Kettenregel wird $\partial V/\partial Q_1$ in Ableitungen nach kartesischen und dann nach Kugelkoordinaten umgerechnet. Für Q_1 ergibt sich nach langwieriger,

jedoch elementarer Rechnung:

$$\frac{\partial V}{\partial Q_1} = 6^{-1/2} \sum_{k=1}^{6} \frac{\partial V}{\partial R_k} \qquad (18)$$

Mit V aus der Entwicklung in Gl.(17) lassen sich die in Gl.(18) auftretenden Ableitungen ausführen und man erhält:

$$\frac{\partial V}{\partial Q_1} \sim Y_4^0(\theta,\varphi) + (5/14)^{-1/2}(Y_4^4(\theta,\varphi) + Y_4^{-4}(\theta,\varphi)) \qquad (19)$$

Gl.(19) enthält nur den winkelabhängigen Teil von V; neben Konstanten enthält $\partial V/\partial Q_1$ als Faktor vor einer Kugelflächenfunktion Y_1^m (abgekürzt für $Y_1^m(\theta,\varphi)$) noch Potenzen von r bzw. R, dem Elektronen- bzw. Ligandenabstand vom Ursprung. Die vollständigen Ausdrücke für $\partial V/\partial Q_1$ sind im Anhang 6.1. aufgeführt.

Bei der Berechnung von a treten nun Integrale auf der Form

$$\iint Y_i^{m'} Y_4 Y_j^{m'} \sin\theta d\theta d\varphi = \langle Y_i^m | Y_4^{\varkappa} | Y_j^{m'} \rangle \qquad (20)$$

mit i,j = 0,1 für die $a_{1g}t_{1u}$- (sp-) Konfiguration, die sämtlich verschwinden, denn es gilt[23]:

Integrale der Form $\langle Y_i^m | Y_\lambda^{\varkappa} | Y_j^{m'} \rangle$ können nur endlich sein, wenn

1) $|i-j| \leq \lambda \leq |i+j|$

2) $i+j+\lambda$ gerade ist und (20a)

3) $\varkappa = m - m'$

Bedingung 1) ist für alle Integrale, die bei der Berechnung von a auftreten, nicht erfüllt und somit erhält man als Ergebnis a = 0 für Folgeterme der sp-Konfiguration.

Die Berücksichtigung höherer n'sp- bzw. nsn'p-Konfigurationen, die in nsnp einmischen (vgl. Abschn. 1.2.), führen wie bei der

ns-Konfiguration zu Integralen der Form (2o) und ergeben sich alle zu Null, da diese Integrale nicht von der Hauptquantenzahl n abhängen. Unter den angegebenen Voraussetzungen führt erst die nsnf-Konfiguration nach den Auswahlregeln (2oa) zu Beiträgen für a (eine f-Funktion hat l = 3). Weisen die Experimente auf endliches a hin, z.B. durch Auftreten einer Progression in der a_{1g} Mode, werden bei den untersuchten Systemen in der Regel die Vernachlässigung von Einmischungen der Ligandenfunktionen in die Gesamtwellenfunktion (kovalente Bindungsanteile) zu grobe Näherungen darstellen.

b) Berechnung von $b = \langle \Psi^o_{\Gamma_{4x}^-} | \frac{\partial V}{\partial Q_2} | \Psi^o_{\Gamma_{4x}^-} \rangle$

Analog zu Gl.(18) ergibt sich für die Ableitung des Potentials V nach Q_2 an der Gleichgewichtslage:

$$\frac{\partial V}{\partial Q_2} = 3^{-1/2}\left(-\frac{1}{2}\sum_{k=1,2,4,5}\frac{\partial V}{\partial R_k} + \sum_{k=3,6}\frac{\partial V}{\partial R_k}\right) \qquad (21)$$

wobei die Liganden 1,2,3 auf der x,y,z-Achse und 4,5,6 auf der -x,-y,-z-Achse liegen (Koordinatensystem mit Ursprung am Ort des Zentralions). Einsetzen des Potentials aus Gl.(17) liefert für die Ableitungen $\partial V/\partial Q_2$:

$$\frac{\partial V}{\partial Q_2} \sim Y_2^o + \text{const.}\left(Y_4^o - (7/1o)^{-1/2}(Y_4^4 - Y_4^{-4})\right) \qquad (22)$$

Auswertung des zweiten Summanden in (22) führt zu den Ergebnissen wie in a): Beiträge zu b resultieren durch Berücksichtigung von Einmischungen einer nsnf-Konfiguration in nsnp. Mit $p_x \sim Y_1^{-1} - Y_1^1$ als (reellem, normierten) winkelabhängigen Teil von $\Psi^o_{\Gamma_{4x}^-}$ ergibt sich mit dem ersten Summanden von (22) als Beitrag zu b:

$$\langle Y_1^{-1} - Y_1^1 | Y_2^o | Y_1^{-1} - Y_1^1 \rangle \qquad (23)$$

Die Auswahlregeln (2oa) führen zu zwei endlichen Integralen[13].

$$\langle Y_1^1 | Y_2^0 | Y_1^1 \rangle = \langle Y_1^{-1} | Y_2^0 | Y_1^{-1} \rangle = -1/5\ (4\pi/5)^{-1/2}$$

Als Ergebnis erhält man eine endliche Kopplungskonstante b bereits ohne Berücksichtigung von Einmischungen anderer Konfigurationen.

c) Berechnung von $c = \langle \psi^o\Gamma^-_{4y} | \frac{\partial V}{\partial Q_4} | \psi^o\Gamma^-_{4z} \rangle$

Die Ableitung $\partial V/\partial Q_4$ erhält man wie in a) und b) für Q_1 und Q_2 zu:

$$\frac{\partial V}{\partial Q_4} = \frac{1}{2R} \left(\frac{\partial V}{\partial \phi_1} - \frac{\partial V}{\partial \phi_2} + \frac{\partial V}{\partial \phi_4} - \frac{\partial V}{\partial \phi_5} \right) \qquad (24)$$

und nach einiger Rechnung ergibt sich:

$$\frac{\partial V}{\partial Q_4} \sim (Y_2^2 - Y_2^{-2}) + \text{const.}(Y_4^4 - Y_4^{-4}) \qquad (25)$$

Die reellen, normierten winkelabhängigen Anteile von $\psi^o\Gamma^-_{4y}$ bzw. $\psi^o\Gamma^-_{4z}$ transformieren sich wie $p_y \sim Y_1^1 + Y_1^{-1}$ bzw. $p_z \sim Y_1^o$. Summanden in (25) können wie in a) und b) nur zu Beiträgen durch Einmischungen der nsnf-Konfiguration führen. Analog zu (23) erhält man mit dem ersten Summanden aus (25):

$$\langle Y_1^1 + Y_1^{-1} | Y_2^2 - Y_2^{-2} | Y_1^o \rangle \qquad (26)$$

Diese Integrale verschwinden aufgrund der Bedingung 3) in (2oa). Berechnet man c entsprechend Tab. 4 über $\langle \psi^o\Gamma^-_{4z} | \frac{\partial V}{\partial Q_5} | \psi^o\Gamma^-_{4x} \rangle$, führt die Rechnung auf Integrale analog (26):

$$\langle Y_1^o | Y_2^2 - Y_2^{-2} | Y_1^1 - Y_1^{-1} \rangle \qquad (27)$$

die nach den Auswahlregeln (2oa) endlich sind. In (27) sind vier Integrale der Form (2o) von Null verschieden und vom Betrage gleich, sie heben sich in (27) jedoch durch ihre Vorzeichen weg. Beiträge zu c aus Integralen über Winkelanteile von s-Funktionen ($\sim Y_o^o$)

treten wegen (2oa) nicht auf, gleiches gilt für $\langle Y_1^m | Y_\lambda^x | Y_0^o \rangle$. Man erhält c = 0, erst Berücksichtigung von Einmischungen aus nsnf-Konfigurationen ergibt ein endliches c.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich unter der Annahme, die Elektronen seien am Zentralion lokalisiert, die Kopplungskonstanten berechnen lassen; innerhalb der sp-Konfiguration wird nur b endlich. Von Null verschiedenes a und c erhält man durch Berücksichtigung höherer Konfigurationen (nsnf).

2.4.1.3. Potentialkurven der sp-Folgeterme im Q_2,Q_3-Raum

Für $[SeCl_6]^{2-}$ ergibt sich der Parametersatz $G = 0.3$ eV, $\hbar = 0.3$ eV (Tab. 5 in 2.4.1.1.) und $b = 4 \cdot 10^{-4}$ erg/cm[15]. Die Potentialkurven im Q_2,Q_3-Raum, die man aus der Auftragung der Eigenwerte zur Matrix in Tab. 3 (zzgl. der potentiellen Energie $\frac{1}{2} M_{eg} \omega_{eg}^2 (Q_2^2 + Q_3^2)$, vgl. Abb. 3) erhält, sind in den Abb. 4 bis 6 gezeigt, wobei Konturen gleicher Energie eingetragen sind. Von den dreifach entarteten Zuständen sind nur jeweils die z-Komponenten angegeben; die anderen Komponenten erhält man durch Drehung der Kurven um jeweils 120°. Solche und ähnliche Rechnungen finden sich in der Literatur[8,15,19], die jedoch auf die hier wichtige Frage nach Art und Lage der Minima der beiden niedrigsten Terme $\Gamma_1(^3T_{1u})$ und $\Gamma_4(^3T_{1u})$ nicht oder nur am Rande eingehen.

Die Potentialfläche der z-Komponente von $\Gamma_4(^3T_{1u})$ weist im Q_2,Q_3-Raum bis zu drei Minima auf; zwei haben die gleiche "Tiefe".(Abb. 4). Mit wachsendem Parameter $g = G/\hbar$ wird das Minimum auf der Q_3-Achse flacher und verschwindet[15]. Die zum $\Gamma_1(^3T_{1u})$- Term gehörende Potentialfläche schmiegt sich im Bereich der tieferen Minima von Γ_{4z}^- eng an diese an (Abstand ca. 15-30 meV bzw. 120-240 cm^{-1}), während der Abstand vom dritten Minimum auf der Q_3-Achse zu Γ_{4z}^- deutlich größer ist (>0.2 eV bzw. 1600 cm^{-1}). Diese Angaben hängen nur wenig von den Parametern G und $\hbar$ ab, die bis zu 20% variiert wurden. Abb. 7 und 8 zeigen Schnitte der Potentialflächen zu Γ_4^- und Γ_1^- durch die Minima auf der Q_3-Achse bzw. entlang $Q_2 = \sqrt{3}\, Q_3$; der Schnitt durch das dritte Minimum bei $Q_2 = -\sqrt{3}\, Q_3$ ist dem in Abb. 8 äquivalent (vgl. Abb. 4).

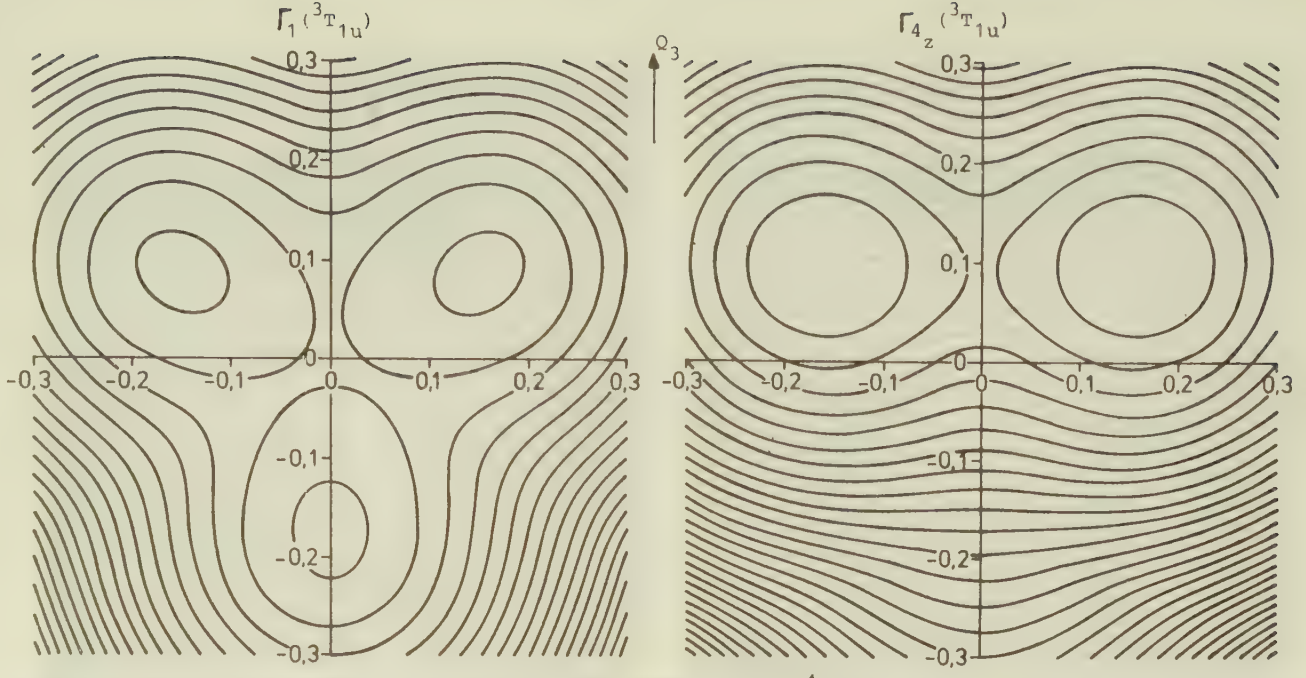


Abb. 4: Potentialhyperfläche im Q_2,Q_3-Raum für a=c=0, b=$4 \cdot 10^{-4}$erg/cm, G=$\hbar\omega$ = 0.3 eV

Längenangaben in Å ; für $\Gamma_1(^3T_{1u})$ und $\Gamma_{4_z}(^3T_{1u})$ (s. Text)

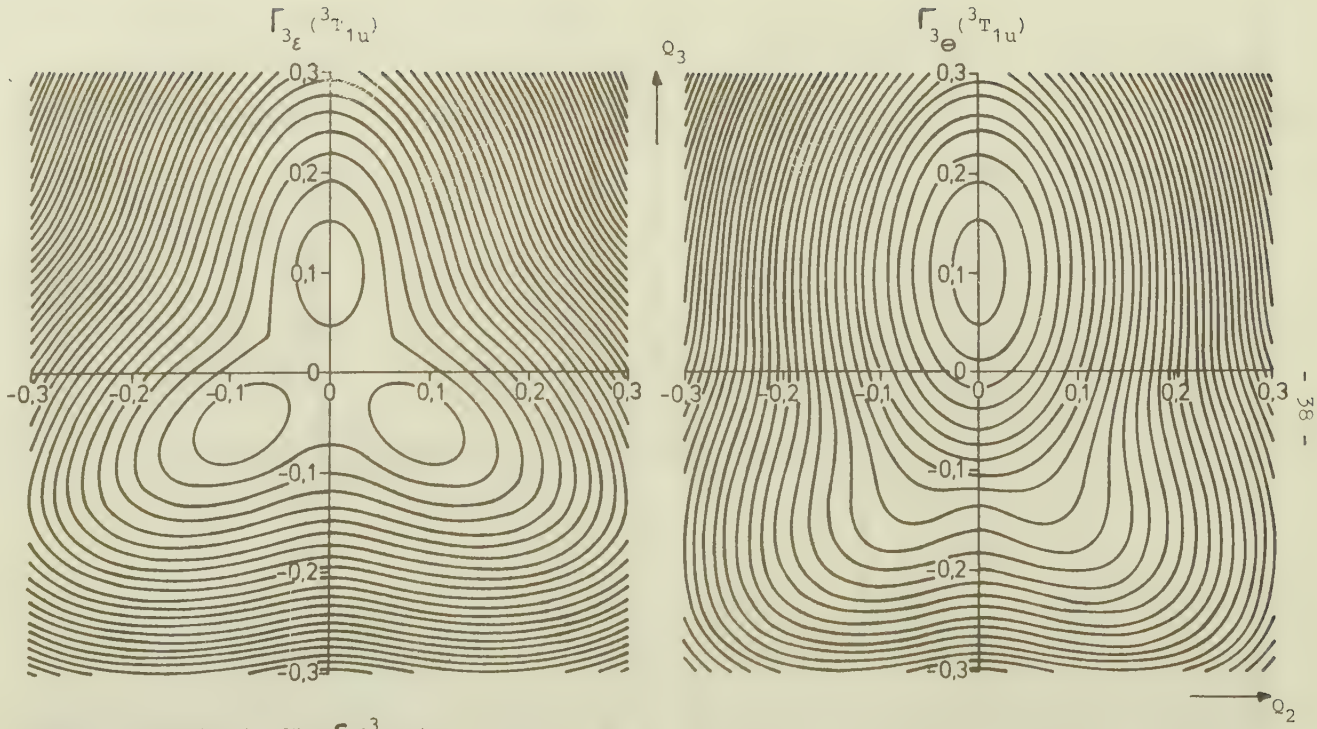


Abb. 5: wie Abb. 4, für $\Gamma_3(^3T_{1u})$

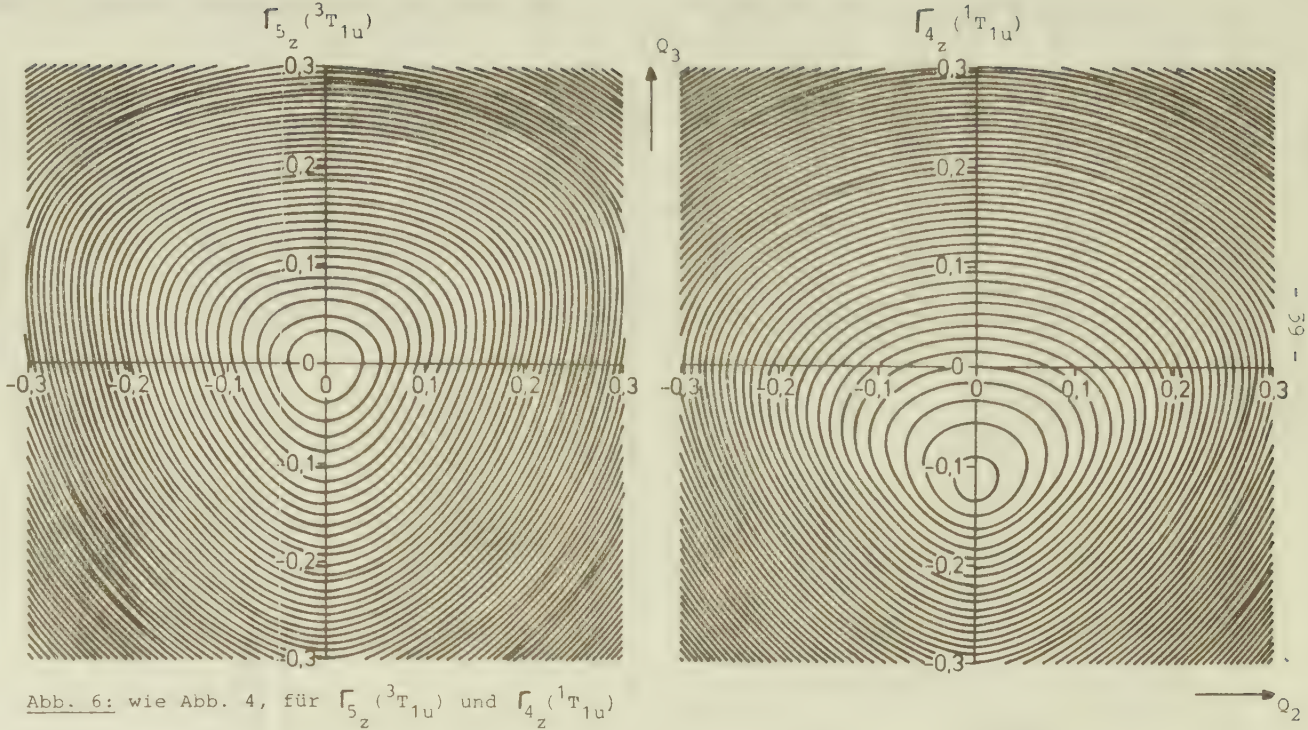


Abb. 6: wie Abb. 4, für $\Gamma_{5_z}(^3T_{1u})$ und $\Gamma_{4_z}(^1T_{1u})$

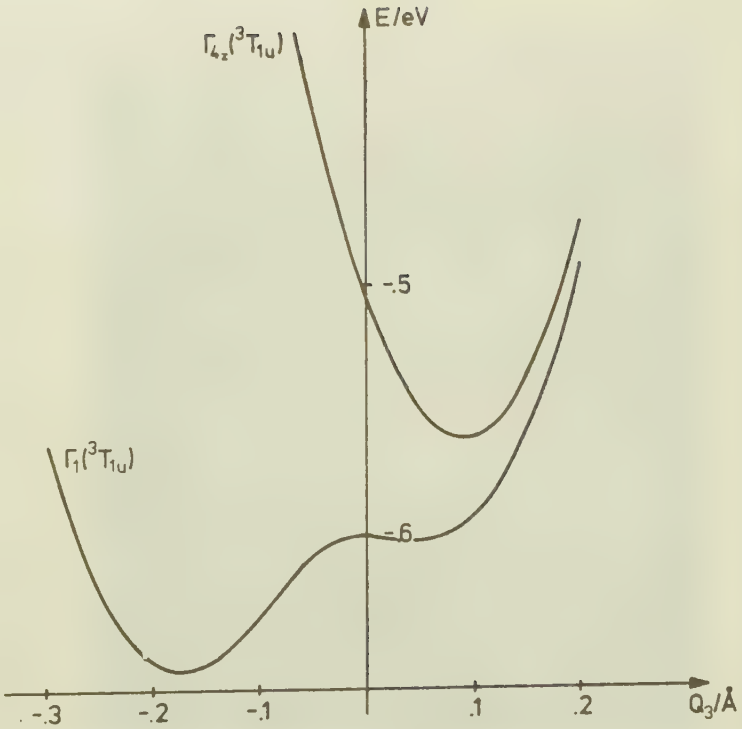


Abb. 7: Schnitt durch die Potentialfläche aus Abb. 4 entlang Q_3

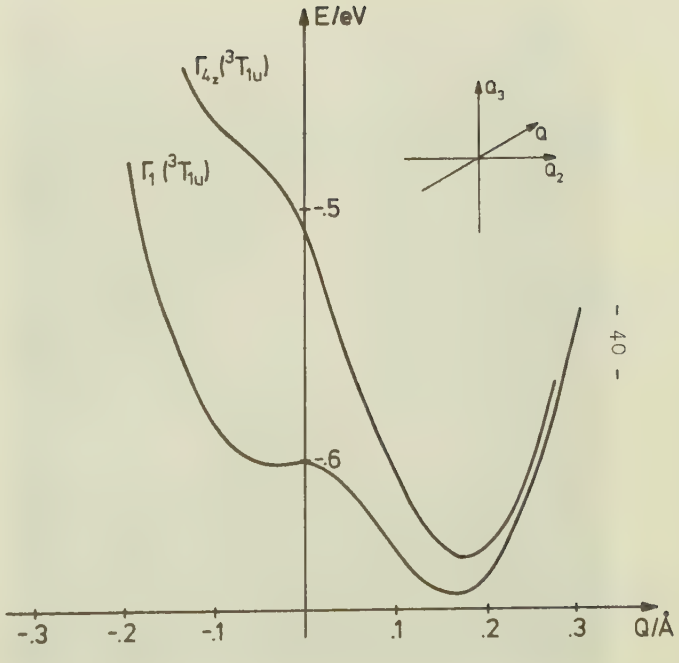


Abb. 8: wie Abb. 7, entlang $Q_2 = \sqrt{3}\, Q_3$

2.4.1.4. Vibronische Kopplungsglieder höherer Ordnung

Korrekturglieder höherer Ordnung in der Energie in Gl.(11) aus Abschn. 2.2.2. treten für den Grundzustand in dritter und höherer Potenz in Q_i auf. Das Potential wird anharmonisch, die Schwingungsenergie nimmt mit zunehmender Quantenzahl ab. In einfachster Form läßt sich die Lage $\tilde{\nu}$ der zur n-ten angeregten Schwingung gehörenden Linie im Emissionsspektrum angeben mit

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{oo} - \omega_o n + \omega_1 n^2 \qquad (28)$$

wobei $\tilde{\nu}_{oo}$ die Frequenz des o-o Überganges bezeichnet, ω_o die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators und ω_1 die sog. Anharmonizitätskonstante (s. Abschn. 4.2.1.). Aus den gemessenen Lagen der Schwingungsbanden des Grundzustandes lassen sich die spektroskopischen Konstanten anpassen. Läßt sich der o-o Übergang nicht zuordnen oder auflösen, hat man noch einen weiteren Parameter zu bestimmen, der zur Quantenzahl der ersten identifizierten Schwingungsbande gehört.

Von den hier untersuchten Verbindungen zeigt lediglich $[SeCl_6]^{2-}$ eine genügend aufgelöste Schwingungsfeinstruktur mit fast 30 vibronischen Seitenbanden, eine Analyse der Anharmonizität ist in Abschn. 4.2.1. durchgeführt.

Für einen angeregten Zustand treten ebenso rein quadratische Korrekturen zum Potential auf, die in der Störmatrix nach Tab. 3 nicht enthalten sind. Kopplungsglieder proportional Q_i^2 ändern die Öffnung der Potentialkurve entlang Q_i (Frequenzeffekt, vgl. Abschn. 2.3.2.) Dieser Effekt kann beträchtlich sein, für $[SeCl_6]^{2-}$

wird er z.B. mit $\beta = \omega^a / \omega^g = 1.4$ angegeben[15]; d.h. die Öffnung der Kurve im emittiereden Zustand ändert sich derart, daß die Schwingungsfrequenz um 40% zunimmt. In den Potentialkurvenschemata in Abb. 4 bis 10 ist dieser Frequenzeffekt berücksichtigt.

2.4.1.5. Tunnel Effekt

Zur Charakterisierung des JTE[4] (vgl. Abschn. 2.3.1. Dynamischer und statischer JTE) soll eine Abschätzung der Durchtunnelungszeit durch eine Potentialschwelle durchgeführt werden. Abb. 9 zeigt für den Parametersatz aus Abschn. 2.4.1.1. den Schnitt durch die Potentialfläche von Γ_1 und Γ_4 (beide aus $^3T_{1u}$) entlang Q_2 durch die tetragonalen Minima, d.h. bei $Q_3 = .095$ Å (s. Abb. 4). Die Minima sind durch Barrieren von ca. .08 eV voneinander getrennt und haben einen Abstand von typisch 0.3 Å. Diese Werte erhält man aus dem Ansatz harmonischer Potentiale und vibronischer Kopplung in Störungsrechnung erster Ordnung als Korrektur proportional Q_i, $i = 2,3$ zzgl. Frequenzeffekt.

Der Tunneleffekt läßt sich für verschiedene Formen der Barriere untersuchen. Abb. 10 zeigt ein Potential $U(x) = U_o/ch^2(ax)$ mit $2\,ch(x) = e^x + e^{-x}$. Zum Vergleich ist ein Teil aus Abb. 9 mit eingezeichnet. Für die Breite der Barriere wurde der Parameter a an die Potentiale aus Abb. 9 angepaßt. Der Durchgangskoeffizient D ist die Wahrscheinlichkeit für das Durchtunneln des Potentials ($D + R = 1$ mit R als Reflexionskoeffizient). Für das Potential $U(x)$ ergibt sich D zu[1]:

$$D = sh^2(\pi k/a) \,/\, \left(sh^2(\pi k/a) + ch^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{8MU_o}{\hbar^2 a^2}} - 1\right)\right) \qquad (29)$$

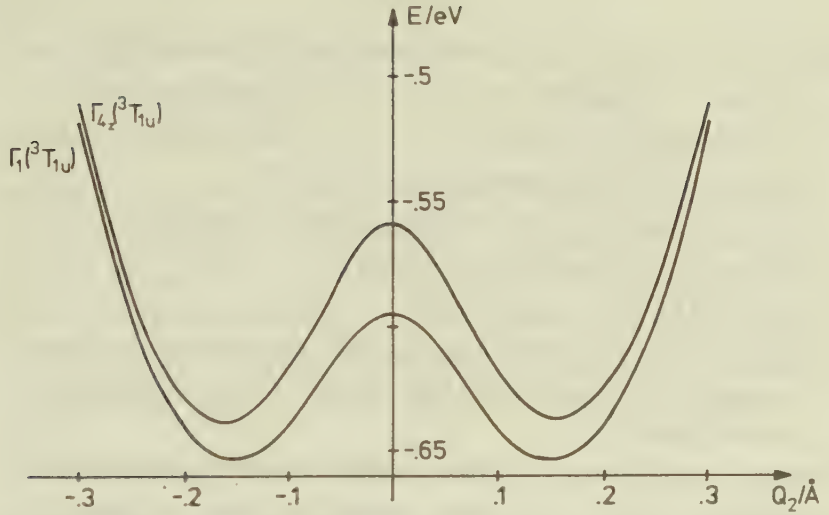


Abb. 9: wie Abb. 7, entlang Q_2; $Q_3 = 0.09$ Å

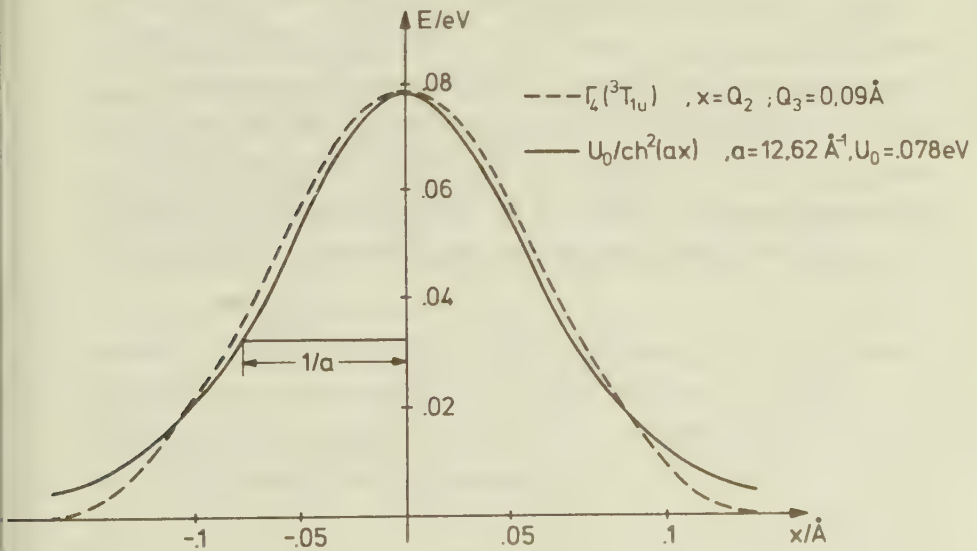


Abb. 10: $U(x) = U_0/ch^2(ax)$ im Vergleich zur Potentialbarriere aus Abb. 9 für Γ_4^-

mit $2\,sh(x) = e^{x} - e^{-x}$. In Gl.(28) steht

M für die reduzierte Masse der zu Q_2, Q_3 gehörenden Normalschwingungen; M = 35 amu

U_o für die Höhe der Barriere (ca. .08 eV)

1/a für die Breite des Potentials, bei x = 1/a ist U(x) auf ca. .42 U_o abgefallen, 1/a = .08 Å

$k = \frac{1}{\hbar}\,(2ME)^{1/2} = 1.9 \cdot 10^{11}\ m^{-1}$

E für die Energie des Moleküls (hier Nullpunktsschwingungsenergie ca. 160 cm^{-1} aus $\frac{1}{2}\hbar\omega = 120\ cm^{-1}$, zzgl. Frequenzeffekt 40%)

Einsetzen dieser Werte in Gl.(29) liefert $D \approx 10^{-4}$. Befinden sich n Moleküle zur Zeit t = 0 in einem Minimum der Potentialfläche (Abb. 9), so ist die Tunnelrate in ein benachbartes Minimum proportional $D \cdot \omega$ mit der Schwingungsfrequenz ω: $dn/dt = D \cdot \omega\, n$ und $\tau = (D\omega)^{-1}$ ist die Durchtunnelungszeit, d.h. die Zeit, in der die Anzahl der bei t = 0 in einem Minimum befindlichen Teilchen durch Tunneleffekte auf das 1/e - fache des Anfangswertes abgenommen hat. Für Se(IV)-Komplexe, deren Parametersatz verwendet wurde, ergibt sich eine Zeit von ca. 10^{-9}s. Die hier gemessenen Tieftemperaturlebensdauern sind von der Größenordnung ms (vgl. Abschn. 4.1.); nach Bersuker[4] liegt demnach ein dynamischer JTE vor.

2.4.2. Übergangswahrscheinlichkeiten

2.4.2.1. Auswahlregeln

Anfangs- bzw. Endzustand $|a\rangle$ bzw. $|e\rangle$ seien Eigenfunktionen des Gesamthamiltonoperators des Moleküls, der aus der Summe des ungestörten Operators H_o in Gl.(16) und der Störung entsprechend Tab. 3 gebildet wird; $|a\rangle$, $|e\rangle$ lassen sich nach Born-Oppenheimer als Produkt von Elektronenwellenfunktion ψ_e (ψ_a) und Kernwellenfunktionen χ_{e_n} (χ_{a_m}) schreiben (vgl. Gl.(8) in Abschn. 2.2.1.):

$|a\rangle = |\psi_a\rangle |\chi_{a_m}\rangle$ und $|e\rangle$ entsprechend.

Die zugehörigen Eigenwerte seien E_{a_m} und E_{e_n}; m und n stehen für die Schwingungsquantenzahlen im angeregten- bzw. Grundzustand.

Für Übergänge von $|a\rangle$ nach $|e\rangle$ eines Moleküls lassen sich für ein quantenmechanisches Modell mit Hilfe der Gruppentheorie eine Reihe von Auswahlregeln aufstellen; sie geben an, welche Übergänge endlich und welche aus Symmetriegründen verboten sind. In der semiklassischen Theorie wird das Vektorpotential des Strahlungsfeldes nach ikr entwickelt ($i = (-1)^{1/2}$, k = Wellenvektor, r = Ortsvektor). Der erste von Null verschiedene Anteil der Reihe ist der sog. elektrische Dipolanteil, da er einen Ausdruck p = e·r enthält (p = el. Dipolmoment, e = Elementarladung)[22]. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang von $|a\rangle$ nach $|e\rangle$ ist dann proportional dem Betragsquadrat des Übergangsmomentes $\langle e | P | a\rangle$, wobei P der Dipoloperator ist.

Für Systeme mit Inversionssymmetrie gibt es für Matrixelemente $\langle e | P | a\rangle$ Auswahlregeln hinsichtlich der Parität[1]. Da das Dipol-

moment polar ist, (es wechselt bei Inversion sein Vorzeichen; es hat ungerade Parität), sind in dieser Näherung nur Übergänge möglich (erlaubt) zwischen Zuständen verschiedener Parität. Die Wellenfunktion für den Grundzustand eines s^2-Systems hat gerade Parität ($l = l' = 0$), eine Wellenfunktion für einen aus der sp-Konfiguration resultierenden Zustand dagegen ungerade Parität (für das p-Elektron gilt $l = 1$). Die hier untersuchten Moleküle haben oktaedrische Symmetrie (Punktgruppe O_h); Übergänge von der $a_{1g}t_{1u}$- (sp-) Konfiguration zu a_{1g}^2 (s^2) sind sämtlich paritätserlaubt.

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durchbricht die Spinauswahlregel; so werden z.B. in $\Gamma_4(^3T_{1u})$ über ζ (Spin-Bahn-Kopplungskonstante) Anteile des $\Gamma_4(^1T_{1u})$ eingemischt (vgl. Tab. 3), L und S sind nur noch bedingt gute Quantenzahlen.

Mit der Gruppentheorie lassen sich weitere, allgemeine Auswahlregeln finden (vgl. 2.2.2.). Sind Γ_e, Γ_P und Γ_a die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich $|\Psi_e\rangle$, P bzw. $|\Psi_a\rangle$ transformieren, so ist $\langle\Psi_e|P|\Psi_a\rangle$ nur endlich, wenn das direkte Produkt $\Gamma_e \times \Gamma_P \times \Gamma_a$ die totalsymmetrische Darstellung enthält: elektronische Übergänge von $\Gamma_4(^3T_{1u})$ und $\Gamma_4(^1T_{1u})$ in den Grundzustand sind erlaubt, da $t_{1u} \times t_{1u} \times a_{1g} = a_{1g} + \ldots$ (P transformiert sich in O_h wie t_{1u}). Vom energetisch tiefsten Zustand $\Gamma_1(^3T_{1u})$ sind jedoch keine Übergänge möglich ($a_{1g} \times t_{1u} \times a_{1u}$ enthält nicht a_{1g}), auch nicht unter Mitnahme vibronischer Kopplungsglieder erster Ordnung: In $\Gamma_1(^3T_{1u})$ können über b bzw. c (vgl. Tab. 3) nur Anteile von Γ_3 bzw. Γ_5 (beide aus $^3T_{1u}$) an den Γ_1^- koppeln (vgl. 2.3.2. JTE zweiter Ordnung).

Auch von diesen Zuständen aus sind Übergänge in den Grundzustand verboten: $a_{1g} \times t_{1u} \times e_u$ (Anteil, der über b koppelt) und $a_{1g} \times t_{1u} \times t_{2u}$ (Anteil, der über c koppelt) enthalten nicht a_{1g}. Lediglich in höherer als der elektrischen Dipolnäherung für das Strahlungsfeld (magn. Dipolnäherung, el. Quadrupolnäherung,...) oder auch durch vibronische Kopplung höherer Ordnung sind Übergänge möglich, für die jedoch wesentlich kleinere Übergangswahrscheinlichkeiten (und damit größere Lebensdauern) erwartet werden als für dipol- oder vibronisch erlaubte Übergänge. Als vibronische Kopplung höherer Ordnung ist zum Beispiel über ein endliches c ein Einmischen von Γ_4 in Γ_3 oder Γ_5 und über diese in Γ_1 möglich (vgl. Tab. 3, alle aus $^3T_{1u}$) und würde das Symmetrieverbot für einen Übergang aufheben. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß von den beiden niedrigsten angeregten Zuständen aus im Rahmen des betrachteten Modells nur ein strahlender Übergang erlaubt ist: $\Gamma_4(^3T_{1u}) \longrightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ (vgl. Abb. 11).

Zur Erfassung der strahlungslosen Übergänge werden die Überlappungsintegrale $\langle e|a \rangle$ herangezogen, deren Betragsquadrat in die Übergangswahrscheinlichkeit eingeht[24,25]:

$$k_{nr}(a_m \rightsquigarrow e_n) \sim |\langle \psi_e | \psi_a \rangle|^2 |\chi_{e_n} | \chi_{a_m}\rangle|^2 \delta(E_{a_m} - E_{e_n}) \qquad (29)$$

Im sog. 'large molecule' oder 'statistical limit', wie es für die hier untersuchten Verbindungen vorliegt, ist der Abstand der vibronischen Niveaus eines elektronischen Zustandes $|E_{e_n} - E_{e_{n'}}|$ klein gegen die Niveaubreite; die Delta-Funktion in Gl.(29) läßt sich durch eine Lorentzkurve ersetzen[27]. Für große Moleküle ist das Produkt aus Franck-Condon Faktor und Lorentzkurve wegen der

Vielzahl der Schwingungsfreiheitsgrade im allgemeinen endlich (m bzw. n stehen für Sätze von jeweils 3N-6 Schwingungsquantenzahlen). Auswahlregeln lassen sich für die Integrale $\langle \psi_e | \psi_a \rangle$ ermitteln (vgl. Abb. 11, abkürzend wird auch gesetzt: Γ_1^+ für $\Gamma_1(^1A_{1g})$, Γ_1^- für $\Gamma_1(^3T_{1u})$ und Γ_4^- für $\Gamma_4(^3T_{1u})$):

1) $\Gamma_4^- \rightsquigarrow \Gamma_1^+$

Mit $|a\rangle = |\psi^o_{\Gamma_4^-}\rangle|\chi_{\Gamma_{4m}^-}\rangle$ und $|e\rangle = |\psi^o_{\Gamma_1^+}\rangle|\chi_{\Gamma_{1n}^+}\rangle$ erhält man für das elektronische Überlappungsintegral $\langle \psi_e | \psi_a \rangle = \langle \psi_{\Gamma_1^+} | \psi_{\Gamma_4^-} \rangle$. Unter Berücksichtigung aller bisher behandelten Kopplungen verschwindet dieses Integral aus Symmetriegründen ($t_{1u} \times a_{1g}$ enthält nicht a_{1g}; bezgl. möglicher Kopplungen an Γ_4^- vgl. Tab. 3). Erst durch vibronische Kopplung des Grundzustandes Γ_1^+ über eine Normalschwingung der Rasse t_{1u} an Γ_4^- wird das Symmetrieverbot aufgehoben.

Strahlungslose Übergänge, die durch bestimmte Normalschwingungen induziert werden, enthalten neben den Franck-Condon Faktoren für die sog. accepting Moden (Gl.(29)[24]) noch Herzberg-Teller Faktoren für die sog. promoting Moden[28]:

$$\left| \langle \chi_{e_{n_i}}(Q_i) | Q_i | \chi_{a_{m_i}}(Q_i) \rangle \right|^2 \qquad (30)$$

Ist im Anfangszustand $|a\rangle$ die promoting Mode nicht angeregt ($m_i = 0$, a_o transformiert sich wie a_{1g}), muß sie im Endzustand (2n + 1)-fach angeregt sein (n = 0,1,...), damit das direkte Produkt $\Gamma_{\chi_{e_n}} \times \Gamma_{Q_i} \times \Gamma_{\chi_{a_o}}$ a_{1g} enthält: Darstellungen, nach denen sich Kernwellenfunktionen $\chi(Q_i)$ mit geraden Quantenzahlen transformieren, enthalten a_{1g}; mit ungeraden Quantenzahlen stattdessen Γ_{Q_i}.

2) $\Gamma_1^- \rightsquigarrow \Gamma_1^+$

Für $|\psi_e\rangle = |\psi^o_{\Gamma_1^-}\rangle$ verschwindet $\langle \psi^o_{\Gamma_1^+} | \psi^o_{\Gamma_1^-} \rangle$ wegen der Paritätsregel;

vibronische Kopplung an einen der beiden Zustände hebt das Paritätsverbot nicht auf, da der Oktaeder nicht die erforderliche Normalschwingung der Rasse a_{1u} besitzt.

3) $\Gamma_1^- \rightsquigarrow \Gamma_4^-$

Für $|\psi a\rangle = |\psi^o_{\Gamma_4^-}\rangle$ schließlich, d.h. strahlungslose Übergänge zwischen den niedrigsten Zuständen der sp-Konfiguration, verschwindet das elektronische Überlappungsintegral $\langle \psi^o_{\Gamma_4^-} | \psi^o_{\Gamma_1^-} \rangle$, es sei denn, man berücksichtigt vibronische Kopplungsglieder höherer Ordnung. Als Ergebnis läßt sich festhalten, daß innerhalb des Drei-Niveau-Systems Γ_1^+, Γ_1^- und Γ_4^- nur ein strahlungsloser Übergang (vibronisch-) erlaubt ist: $\Gamma_4(^3T_{1u}) \rightsquigarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$ (vgl. Abb. 11).

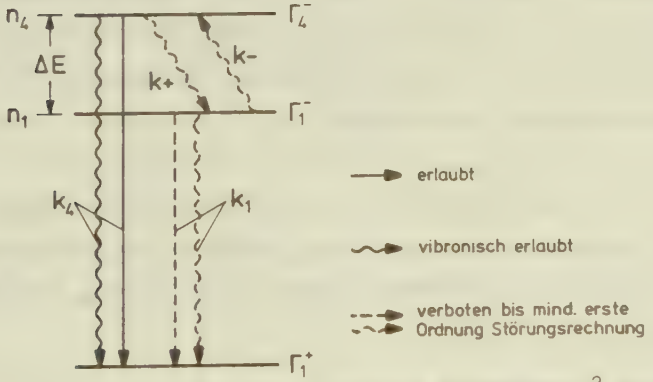


Abb. 11: mögliche Übergänge zwischen Termen der s^2 bzw. sp Konfiguration, schematisch; ⟶ strahlend, ⇝ nicht str.

2.4.2.2. Intensitätsverteilungen strahlender Übergänge

Sind die erlaubten Übergänge durch Auswahlregeln bestimmt, die sich auf "elektronische" Matrixelemente beziehen ($|\psi_a\rangle, |\psi_e\rangle$ bezeichnen reine Elektronenwellenfunktionen), lassen sich die Intensitätsverteilungen innerhalb eines Elektronenüberganges durch Betragsquadrate von Matrixelementen der Kernwellenfunktionen (Franck-Condon Faktoren) angeben. Für dipolerlaubte Übergänge (nur $\Gamma_4^- \longrightarrow \Gamma_1^+$ ist erlaubt, s. 2.4.2.1.) ergibt sich die Intensitätsverteilung als Summe über Franck-Condon Faktoren (hier für eine Koordinate Q_i):

$$k_r(a \longrightarrow e) \sim \sum_{n_i,m_i} |\langle \chi_{e_{n_i}} | \chi_{a_{m_i}} \rangle|^2 \frac{\vartheta/\hbar}{(\omega - \Omega - m_i\omega_i^a + n_i\omega_i^e)^2 + (\vartheta/\hbar)^2} \qquad (31)$$

mit $\hbar\Omega$ als elektronischer Anregungsenergie; ϑ ist die Linienbreite einer vibronischen Komponente, n_i und m_i sind Schwingungsquantenzahlen für die i-te Normalschwingung im Anfangs- und Endzustand, ω ist die Frequenz der emittierten Strahlung. Der Quotient bestimmt die energetische Lage und Form (hier Lorentzprofil) einer Linie, während die Integrale die einzelnen Komponenten wichten, d.h. ihre Intensitäten angeben. Für eine j-fach entartete Normalschwingung lassen sich die Franck-Condon Faktoren als analytische Ausdrücke mit Hilfe sog. intramolekularer Distributionen $I_j(m,n;\Delta,\beta)$ schreiben (m,n statt m_i,n_i)[29]:

$$|\langle \chi_{e_n} | \chi_{a_m} \rangle|^2 = I_j(m,n;\Delta,\beta)$$

Die Distributionen werden mit Rekursionsformeln berechnet. Der Index j gibt den Grad der Entartung an (1,2 oder 3, vgl. 2.2.); Δ und β sind Parameter, die die Potentialkurve (Schnitt der Potentialfläche entlang Q) des angeregten Zustandes relativ zu der des

Grundzustandes charakerisieren. Dabei ist Δ ein Maß für die Verschiebung der Gleichgewichtslage und ß ist der Frequenzfaktor der zu beiden Potentialkurven gehörenden Schwingungsfrequenzen ω^a bzw. ω^e:

$$\Delta = (M\,\omega^e/\hbar)^{1/2}\cdot\Delta Q \quad , \quad ß = \omega^a/\omega^e \tag{32}$$

mit ΔQ als Verschiebung der Gleichgewichtslage im angeregten- relativ zum Grundzustand und M als der zu Q gehörenden reduzierten Masse.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen, d.h. in einem Temperaturbereich, in dem angeregte Schwingungszustände nicht besetzt sind (m = 0), vereinfacht sich Gl.(31) zu einer einfachen Summe von Lorentzlinien $(I_j(0,n;\Delta,ß) = I_j(n;\Delta,ß))$[15]:

$$k_r\left(\begin{matrix}a\rightarrow e\\ T\rightarrow 0\end{matrix}\right) \sim \sum_n I_j(n;\Delta,ß)\,\frac{\vartheta/\hbar}{(\omega-\Omega-n\omega^e)^2+(\vartheta/\hbar)^2} \tag{33}$$

Mit Hilfe der Parameter Δ und ß wird Gl.(33) an das Tieftemperaturspektrum angepaßt; für $[SeCl_6]^{2-}$ findet man ß = 1.4 und Δ = 6.5 [15].

2.4.3. Temperaturabhängigkeit strahlender und nichtstrahlender Übergänge

Erhöht man die Temperatur T so, daß auch angeregte Schwingungszustände der MX_6-Oktaeder besetzt werden, ist der Anteil p(m,T) aller im angeregten Zustand $|\Psi_a\rangle$ befindlichen Moleküle anzugeben, der sich im Schwingungszustand $|\chi_{a_m}\rangle$ befindet. Schwingungsrelaxationen verlaufen meist innerhalb von wenigen ps ($1ps = 10^{-12}s$), Lebensdauern angeregter Elektronenzustände sind wesentlich größer (typisch einige 10 ns bis µs); die angeregten Schwingungszustände sind daher thermisch, d.h. nach der Boltzmann-Statistik verteilt:

$$p(m,T) = \exp(-E_m/kT) \cdot \left(\sum_l g_l \exp(-E_l/kT)\right)^{-1} \qquad (34)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k und dem Eigenwert $E_m = (m + j/2)\hbar\omega$ des m-fach angeregten j-dimensionalen harmonischen Oszillators. Die Summe in Gl.(34) liefert die Normierung: $\sum_m p(m,T) = 1$, das statistische Gewicht g_l ist das Verhältnis der Entartungsgrade von l-tem angeregten Zustand zum Grundzustand.

Integriert man über das gesamte Bandenprofil, ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit der Intensität $I = \int d\omega\ p(m,T) \cdot k_r(a \rightarrow e)$ des dipolerlaubten Überganges $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_1^+$ (vgl. Gl.(8) und (9) bei Kupka[29]):

$$I = \sum_{n,m} I_{m,n} \sim (1-\exp(\frac{\hbar\omega^e}{kT})) \sum_{n,m} \exp(-\frac{m\hbar\omega}{kT}\ I_j(m,n;\Delta,\beta) \qquad (35)$$

mit der Schwingungsfrequenz im angeregten Zustand ω^e. Setzt man die für $[SeCl_6]^{2-}$ bestimmten Werte von Δ und ß ein, ergibt sich eine Zunahme der strahlenden Rate im Temperaturbereich von 10 K bis etwa 200 K um ca. 30%, s. Tab. 6.

Die Temperaturabhängigkeit strahlungsloser Übergänge am Beispiel des (vibronisch induzierten) $\Gamma_4^- \rightsquigarrow \Gamma_1^+$ ergibt sich aus der Annahme thermischer Besetzung im angeregten Elektronenzustand aus Gl.(34) und dem Ausdruck für die Übergangsrate $k_{nr}(a \rightsquigarrow e)$: in Gl.(29) ist der Franck-Condon Faktor durch den Herzberg-Teller Faktor (30) zu ersetzen. Das Auftreten der Koordinate Q_i resultiert aus der Störungsrechnung für die Elektronenwellenfunktionen (vibronische Kopplung):

$$I' \sim \sum_{n,m} |\langle \chi_{e_n} | Q_i | \chi_{a_m} \rangle|^2 \, \delta(E_{a_m} - E_{e_n} + \hbar\omega_u)$$

mit ω_u als der den Frequenz der den Übergang induzierenden Mode. Das Argument der Delta-Funktion ergebe sich für Kombinationen n',m' bzw. n",m" zu null, dann erhält man:

$$I' \sim \sum_{n',m'} I_{m',n'} \left(\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}u\right) + 1\right) + \sum_{n'',m''} I_{m'',n''} \left(\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}u\right) - 1\right)$$

mit $I_{m,n}$ aus (35), + bzw. - steht nach den coth-Faktoren für die Anregung der promoting Mode in $|e\rangle$ bzw. $|a\rangle$; die coth-Faktoren resultieren aus der Berechnung der Herzberg-Teller Faktoren[28,30].

Tab. 6: Temperaturabhängige Faktoren aus Gl.(35) und folgende für $[SeCl_6]^{2-}$. $\hbar\omega_u = 159\ cm^{-1}(t_{1u})$, $\hbar\omega = 240\ cm^{-1}(e_g)$

T	$\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}u\right) \pm 1$ +	$1-\exp(-\hbar\omega/kT)$	I aus Gl.(35) ++
$\longrightarrow$ 0	2. (0)	1	1
50	2.03 (.03)	.999	1.01
100	2.20 (.20)	.996	1.10
200	2.8 (.80)	.917	1.33

+ Werte für "-" in Klammern

++ $\sum_n I_3(m,n;\Delta,\beta) = \binom{m+2}{m}$, siehe[29]

In Tab. 6 sind für das Beispiel $[SeCl_6]^{2-}$ mit bekannten Frequenzen für Moden der Rasse t_{1u} Werte für die coth-Faktoren angegeben. Einsetzen in die Gleichung für I' auf der vorigen Seite zeigt, daß die strahlungslose Rate für den Übergang $\Gamma_4^- \rightsquigarrow \Gamma_1^+$ mit der Temperatur wegen der coth-Faktoren schneller wächst als die strahlende Rate $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_1^+$. Als Ergebnis läßt sich festhalten, daß im Rahmen des betrachteten Modells die strahlende bzw. nichtstrahlende Rate für Übergänge aus $\Gamma_4(^3T_{1u})$ in den Grundzustand bei Temperaturerhöhung von 10 K auf 200 K geringfügig zunimmt. Für die Intensität der Emission ist nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Ein Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß das Modell realistisch ist: Für die untersuchten Verbindungen sind die Temperaturen angegeben, oberhalb derer die Intensität stark abnimmt:

Verbindung	Grenztemperatur / K	Quelle
$KJ:Tl^+$	140	Fukuda[8]
$KJ:Sn^{++}$	90	Kamishina[21]
$TeBr_6^{2-}$	260	Blasse[31]
$TeCl_6^{2-}$	260	Ackerman[32]
$SeCl_6^{2-}$	50	Abschn. 4

Für $KJ:Sn^{++}$ bzw. $[SeCl_6]^{2-}$ löschen strahlungslose Prozesse die Lumineszenz bereits ab etwa 90 bzw. 50 K, so daß das Modell nur bis zu diesen Temperaturen anwendbar ist.

2.5. Lebensdauern

Neben der Charakterisierung des emittierenden Zustandes aus der spektralen Verteilung der Probenemission (vgl. 2.4.) sollen mit Hilfe von Lebensdauermessungen auch benachbarte angeregte Zustände untersucht werden. Außer der Bestimmung von (strahlungslosen) Übergangsraten ist besonders der energetische Abstand des $\Gamma_1(^3T_{1u})$ zum nächsthöheren Zustand $\Gamma_4(^3T_{1u})$ von Interesse (Abb. 11). Nach Anregung in die A-Bande ($\Gamma_1(^1A_{1g}) \longrightarrow \Gamma_4(^3T_{1u})$, vgl. Abb. 1) relaxiert das System strahlungslos in die niedrigsten angeregten Zustände. Solche Relaxationszeiten liegen allgemein im Bereich von einigen zehn ps oder darunter. Für Lebensdauermessungen, die sich auf Zeiten deutlich über eine ns beschränken, läßt sich voraussetzen, daß nach einem Anregungspuls in die A-Bande die sp-Folgezustände gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt sind, d.h. durch strahlungslose Prozesse stellt sich ein thermisches Gleichgewicht ein, bevor durch strahlende oder nichtstrahlende Übergänge in den Grundzustand der angeregte Zustand wieder merklich entvölkert wird. Diese Annahme ist nach Überlegungen aus Abschn. 2.4.3. (erster Absatz bis Gl.(34)) berechtigt, da Übergänge vom Γ_1^- aus stark verboten sind (vgl. 2.4.2.1.). Im Rahmen eines Drei-Niveau Modells nach Abb. 11 wird die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern beschrieben (Abschn. 2.5.1.). Daraus lassen sich Raten und der Energieabstand bestimmen (Abschn. 2.5.2.).

2.5.1. Kinetik in einem Drei-Niveau System

Grundlage der weiteren Betrachtungen ist ein Drei-Niveau Schema, wie es in Abb. 11 angedeutet ist. Neben den Termbezeichnungen sind die Besetzungszahlen n_1 und n_4 für die angeregten Zustände Γ_1^-

und Γ_4^- , die Energielücke ΔE zwischen diesen Zuständen und die in diesem System auftretenden Übergangsraten k_i angegeben; strahlende und nichtstrahlende Übergänge sind mit durchgezogenen bzw. wellenförmigen Linien gekennzeichnet. Unter der Voraussetzung eines thermischen Gleichgewichtes innerhalb der angeregten Zustände (vgl. 2.5.) vereinfacht sich die Behandlung, da man bei der Aufstellung der Ratengleichungen nur konstante Koeffizienten bzgl. der Zeit t zu berücksichtigen hat. Zusätzlich gilt dann die Anfangsbedingung, daß die angeregten Zustände gemäß der Boltzmann Verteilung besetzt sind (vgl. Gl.(40) in Abschn. 2.4.3.):

$$n_4(0) = 3 \cdot \exp(-\Delta E / kT) = b \qquad \text{und } k_- = b\, k_+ \tag{36}$$

wobei zur Zeit t = 0 die Anfangsbesetzung des niedrigsten Zustandes auf eins normiert ist ($n_1(0) = 1$); der Faktor drei im linken Teil von (36) ist das statistische Gewicht (Γ_4^- ist dreifach entartet). Für das Drei-Niveau System werden dann mit den Bezeichnungen aus Abb. 11 folgende Ratengleichungen für die Besetzungszahlenänderungen $\dot{n}_i = dn_i / dt$ angesetzt:

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -(k_1 + k_-)\, n_1 + k_+ n_4 \\ \dot{n}_4 &= k_- n_1 - (k_4 + k_+)\, n_4 \end{aligned} \tag{37}$$

Es handelt sich um ein lineares gekoppeltes Differentialgleichungssystem erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten, dessen allgemeine Lösung sich angeben läßt[33]:

$$n_i(t) = a_{1i}\, e^{r_1 t} + a_{4i}\, e^{r_2 t} \quad ; \; i = 1,4 \tag{38}$$

wobei a_{1i} und a_{4i} Koeffizienten sind, die von der Anfangsbedingung abhängen (s. z.B.[34]):

$$a_{11} = -(k_1 + r_4)/(r_1 - r_4) \qquad a_{41} = 1 - a_{11}$$
$$a_{14} = (r_1 + k_1 + k_-)a_{11} / k_+ \qquad a_{44} = (r_4 + k_1 + k_-)a_{41} / k_+ \qquad (39)$$

r_1, r_4 sind die Wurzeln der charakteristischen Gleichung der Koeffizientenmatrix von (37):

$$r_{1,4} = -\frac{k_1 + k_- + k_4 + k_+}{2} \pm \frac{1}{2}((k_1 + k_- - k_4 - k_+)^2 + 4k_+k_-)^{1/2} \qquad (40)$$

Die Besetzungszahl im emittierenden Zustand hängt über zwei Exponentialfunktionen von der Zeit ab; es ergeben sich zwei Lebensdauern der Emission, auch wenn diese aus einem Zustand erfolgt (biexponentielle Abklingkurve).

Für $T \to 0$ verschwindet k_- (vgl. (36)); das Gleichungssystem (37) ist teilweise entkoppelt, Gl.(40) vereinfacht sich zu:

$$r_1 = -(k_4 + k_+) \quad \text{und} \quad r_4 = -k_1 \qquad (40a)$$

$1/r_1$ ist eine kurze Lebensdauer (k_4 ist die Rate für dipol- und vibronisch erlaubte Übergänge, Abb. 11); $1/r_4$ stellt eine lange Lebensdauer dar (die zu k_1 gehörenden Übergänge sind stark verboten, Abb. 11). Beachtet man, daß in (39) für $T \to 0$ $a_{11} \to 0$ und somit $a_{41} \to 1$ geht, vereinfacht sich Gl.(38):

$$n_1(t) = e^{r_4 t} = e^{-k_1 t} \quad \text{und} \quad n_4(t) = 0 \qquad (38a)$$

Die Lebensdauer für $T \to 0$ liefert die Rate k_1.

Ist bei $T>0$ über k_- der Zustand Γ_4^- besetzt, wird Γ_i^- $(i=1,4)$ über zwei Exponentialfunktionen entvölkert; r_1 ist von der Temperatur relativ unabhängig, da $k_4 \gg k_1, k_+, k_-$ (Abb. 11), läßt sich der letzte Summand in der Wurzel in Gl.(40) vernachlässigen:

$$r_1 \approx -k_4 \quad \text{und} \quad r_4 \approx -(k_1 + k_-) \tag{40b}$$

Die kurze Lebensdauer der biexponentiellen Abklingkurve liefert k_4. Die Temperaturabhängigkeit von r_1 ist durch die Gl.(35) und folgende in 2.4.3. gegeben. Die lange Lebensdauer $1/r_4$ in (40b) geht für $T \longrightarrow 0$ in $1/r_4$ aus Gl.(40a) über. Sie ist über k_- stark temperaturabhängig (s. Abschn. 2.5.2.); k_- wächst exponentiell mit T (vgl. (36)) und begrenzt den Temperaturbereich, in dem Gl.(40b) zulässig ist.

Die Intensitäten der Emission aus Γ_1^- bzw. Γ_4^- sind durch das Produkt von Besetzungszahl und strahlender Übergangsrate gegeben:

$$I_i = n_i \cdot k_{i_r} \quad i = 1,4 \quad \text{und} \quad k_i = k_{i_r} + k_{i_{nr}} \tag{41}$$

wobei der Index r (nr) für strahlend (nicht strahlend) steht. Ist die Emission bei $t = 0$ aus Γ_1^- und Γ_4^- gleich intensiv, erhält man aus $I_1 = I_4$ mit (36) und Gl.(41):

$$\frac{k_{4_r}}{k_{1_r}} = \frac{n_1(0)}{n_4(0)} = \frac{1}{b} = \frac{1}{3} \exp(\Delta E/kT) \tag{42}$$

Die linke Seite von Gl.(42) ist proportional dem Kehrwert des Boltzmannfaktors. Auflösung nach T liefert:

$$T = \frac{\Delta E}{k \ln(3\, k_{4_r}/k_{1_r})} = 1.44 \frac{\Delta E}{\ln(3\, k_{4_r}/k_{1_r})} \qquad \left[\frac{T}{cm^{-1}}\right] \tag{43}$$

ΔE ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer $1/r_4$ (s. Abschn. 2.5.2.); bei bekannter Temperatur läßt sich mit Gl.(43) k_{4_r}/k_{1_r} ermitteln und umgekehrt.

Die Kinetik in einem Drei-Niveau Sytem der Abb. 11 läßt sich zusammenfassen:

Im Grenzfall tiefer Temperaturen ist der obere Zustand zur Zeit $t = 0$ nicht besetzt. Durch die Temperaturabhängigkeit der Vorfaktoren verschwindet eine Exponentialfunktion und es ergibt sich ein monoexponentielles Abklingen der Emission aus dem niedrigsten Zustand Γ_1. Die Lebensdauer ist groß, da der Übergang weder symmetrieerlaubt ist noch durch vibronische Kopplung teilweise erlaubt wird (vgl. 2.4.3.). Bei endlichen Temperaturen ist nach Einstellen des Boltzmann-Gleichgewichtes sowohl Emission aus dem Γ_1^- als auch aus Γ_4^- zu erwarten, wobei letztere erheblich intensiver ist, da nur dieser Übergang erlaubt ist (vgl. 2.4.2.1.). Die Emission aus Γ_4^- erfolgt mit zwei Abklingkonstanten r_1 und r_4 (vgl. Gl.(38)).

2.5.2. Energetischer Abstand zweier angeregter Zustände

In Abschn. 2.4.3. wurde gezeigt, daß die in dem einfachen kinetischen Modell auftretenden strahlenden und strahlungslosen Raten nur wenig von der Temperatur abhängen. Da die Lebensdauern der Se(IV)- und Te(IV)-Verbindungen von einigen zehn ms bei zwei K auf zum Teil weniger als eine µs bei 200 K abnimmt (s. 4.1.) und diese Abnahme sich nicht mit den bisher behandelten Raten beschreiben läßt, ist zu erwarten, daß diese drastische Verringerung der Lebensdauer um vier Größenordnungen zumindest zum Teil durch den Boltzmannfaktor hervorgerufen wird, der in dem Ausdruck für die Lebensdauer steht ($1/r_1$ und $1/r_4$ in 2.5.1., Gl.(38)). In Temperaturbereichen, in denen der Boltzmannfaktor die bestimmende Größe für die Änderung der Lebensdauer mit der Temperatur ist, lassen sich die Raten k_1, k_4 und k_+ näherungsweise konstant setzen (vgl. 2.4.3.), $k_1, k_+, k_- \ll k_4$, s. Abb. 11:

$$r_4 \approx -(k_1 + k_-) = -k_1 - bk_+ = c_0 + c_1 \exp(-\Delta E/kT) \qquad (44)$$

Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur T folgt einem Exponentialgesetz (Boltzmannfaktor). Aus der Auftragung $\ln(r_i)$, i=1,4 gegen 1/T erhält man ΔE aus der Geradensteigung. In Temperaturbereichen, in denen die Raten k_1, k_4, k_+ den Boltzmannfaktor überdecken, sind entsprechende Abweichungen von der Geraden zu erwarten.

2.6. Kopplung des Moleküls an seine Umgebung

Bisher wurde stets ein Hamiltonoperator betrachtet, der ein diskretes Eigenwertspektrum besitzt. Ausgehend von einem Einelektronenproblem, wurden in einem quantenmechanischen Modell die Elektronenwechselwirkung, das oktaedrische Ligandenfeld, Die LS-Kopplung sowie die vibronische Kopplung berücksichtigt, die den Hamiltonoperator explizit zeitunabhängig ließen, es lag ein konservatives bzw. stationäres System vor[1]. Die Wechselwirkung des Systems (hier Moleküls, Hamiltonoperator $\underline{H}_o$; in Abschn. 2.6. werden Operatoren stets unterstrichen) mit dem Strahlungsfeld gestattet es, Übergänge zwischen einzelnen Energieniveaus zu beschreiben. Dies gelingt mit Berücksichtigung der Kopplung des Moleküls an seine Umgebung. Übliche quantenmechanische Verfahren zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten führen i.a. äußere Parameter ein, etwa die Linienbreite γ eines Überganges oder auch die Lebensdauer eines angeregten Zustandes. In Gl.(31), Abschn. 2.4.2.2. z.B. steht der Parameter γ für die Breite des Lorentzprofiles eines vibronischen Überganges. Befinden sich n Moleküle im angeregten Zustand ψ_a eines Zwei-Niveau Systems, ist die Besetzungszahl n(t) durch eine Exponentialfunktion gegeben (vgl. Gl.(40a) in 2.5.1.): $n(t) = n(0) \cdot e^{-kt}$ mit dem Parameter $\gamma = 1/k$ für die Lebensdauer des Moleküls im Zustand ψ_a.

Es liegen jedoch zeitaufgelöste Emissionsexperimente vor[35,36], die nicht mit den bekannten Methoden zur Untersuchung von spektroskopischen Übergängen zu beschreiben sind. In Dauerstrichexperimenten wird die Probenlumineszenz mit einer photon-counting Apparatur untersucht; die Verteilung der 'photon counts' (Photoelektronen-

pulse) zeigt wellenlängenabhängige Abweichungen von der erwarteten Poisson-Statistik. Anhand zweier neuerer Arbeiten sollen einige für zeitaufgelöste Experimente wesentliche Gesichtspunkte erläutert werden[36,37]. Dazu werden zunächst in 2.6.1. Eigenschaften stationärer Systeme und in 2.6.2. zwei bekannte Methoden zur Beschreibung von Übergängen angegeben.

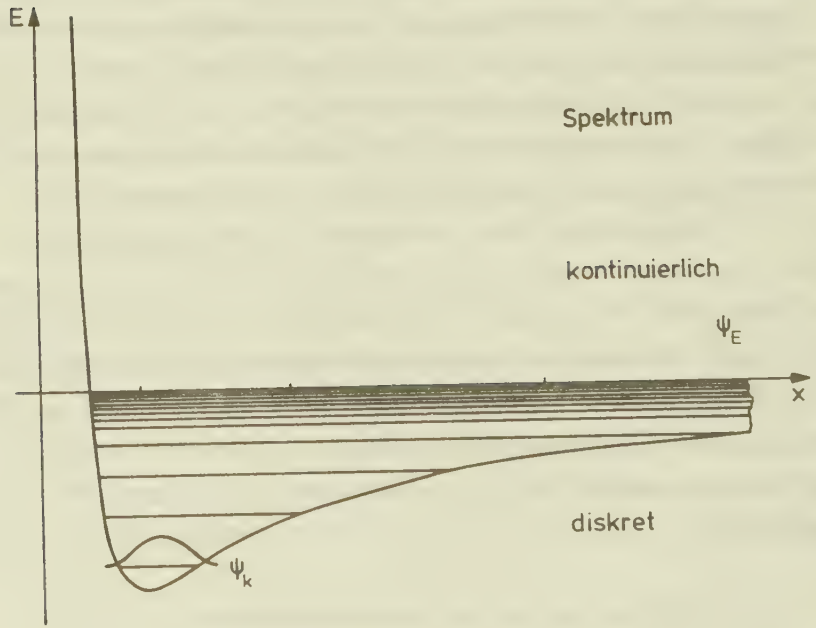


Abb. 12: Teilchen im Potential $U(x) = A/x^2 - B/x$, A,B 0. Erläuterungen siehe Text.

2.6.1. Stationäre Systeme

Ein beliebiges stationäres System (z.B. ein Molekül) werde durch einen Hamiltonoperator $\underline{H}$ beschrieben, etwa $\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{H}'$ mit $\underline{H}_0$ aus Gl.(16) in 2.4. und $\underline{H}' = \underline{H}_C + \underline{H}_{LS} + \underline{H}_{vK}$ aus 2.4.1., erster Absatz. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar\dot{\psi}(t) = \underline{H}\,\psi(t) \qquad (45)$$

mit der Planckschen Konstanten $\hbar$ und $i=(-1)^{1/2}$. Als einfaches Beispiel für ein solches System sei ein Teilchen in einem Potential der Form $U(x) = \frac{A}{x^2} - \frac{B}{x}$, $A,B,x > 0$ angeführt (Abb. 12). $\underline{H}$ kann sowohl ein diskretes Spektrum (seine Eigenwerte und Eigenfunktionen tragen den Index k) als auch kontinuierliche Eigenwerte (Index E an den Wellenfunktionen) haben oder beides, wie im Beispiel aus Abb. 12.

Für ein stationäres System gilt auch die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\underline{H}\,\psi = E\,\psi \qquad (46)$$

Ausgehend von einer geeigneten Basis des Hilbert-Raumes versucht man, die Matrixdarstellung von $\underline{H}$ durch eine unitäre Transformation (Drehung der Basisvektoren im Hilbert-Raum) zu diagonalisieren und erhält so die Eigenwerte zu $\underline{H}$. Die formale Lösung $\psi(t)$ zu Gl.(45) läßt sich mit Hilfe von Gl.(46) angeben[1]:

$$\psi(t) = \exp(-\tfrac{i}{\hbar}\underline{H}\,t)\psi = \exp(-\tfrac{i}{\hbar}E\,t)\psi = e^{-i\omega t}\psi \qquad (47)$$

mit $\psi(0) = \psi$. Das System verbleibt in dem Zustand, in dem es sich zur Zeit $t = 0$ befindet (Anfangsbedingung), und es gilt:

$$0 = \frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\dot{\psi}(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle \qquad (48)$$

Bildet man das konjugiert komplexe zu Gl.(45), erhält man unmittelbar mit $\underline{H}^+$ als dem zu $\underline{H}$ adjungierten Operator unter Benutzung von Gl.(46):

$$0 = \langle\psi(t)|\underline{H}^+|\psi(t)\rangle - \langle\psi(t)|\underline{H}|\psi(t)\rangle = E^+ - E \qquad (49)$$

Das bedeutet, daß $\underline{H}$ in einem stationären System nur reelle Eigenwerte hat; $\underline{H}$ ist damit hermitesch (selbstadjungiert)[1,38]. Dann ist die Transformation in Gl.(47) $\underline{U} = \exp(-\frac{i}{\hbar} H t)$ unitär ($U^{-1} = U^+$); die Zeitentwicklung von ψ ist lediglich durch eine Koordinatendrehung gegeben. Gl.(47) ist deterministisch in t, nach Festlegung der Anfangsbedingungen ist $\psi(t)$ für alle zukünftigen und vergangenen Zeiten bestimmt; es besteht kein Unterschied zwischen beiden Zeitrichtungen.

Für diskrete Eigenwerte E ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand ψ_k am Ort x zu finden, durch das Betragsquadrat $|\psi_k(x,t)|^2$ der Wellenfunktion gegeben. Einsetzen von Gl.(47) zeigt, daß diese Wahrscheinlichkeit unabhängig von t ist. Das Teilchen im Potential U(x) in Abb. 12 befindet sich in einem gebundenen Zustand und verbleibt in ψ_k. Ein System mit diskretem Eigenwertspektrum ist durch ein endliches Volumen und eine periodische Bewegung gekennzeichnet und umgekehrt[39].

Im Bereich des kontinuierlichen Spektrums befinde sich das System im Zustand Ψ, der nicht notwendigerweise ein Eigenzustand zu $\underline{H}$ ist; er läßt sich mit geeigneten Koeffizienten c_E nach den ψ_E entwickeln:

$$\Psi = \int c_E \psi_E(t)\,dE = \int c_E \exp(-\tfrac{i}{\hbar} E t)\,\psi_E\,dE \qquad (50)$$

Das Betragsquadrat von Ψ wird als Doppelintegral geschrieben:

$$|\Psi|^2 = \int dE \int dE' c_E^+ c_{E'} \psi_E^+ \psi_{E'} \exp(-\tfrac{i}{\hbar}(E' - E)t) \qquad (51)$$

Mittelt man diesen Ausdruck über ein Zeitintervall T und läßt T gegen unendlich streben, dann verschwindet der Mittelwert des oszillierenden Faktors $\exp(-\frac{i}{\hbar}(E' - E)t)$ und damit auch das ganze Integral bei diesem Grenzübergang. Der zeitliche Mittelwert für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem beliebig gegebenen Ort x verschwindet demnach. Das ist nur dann möglich, wenn die Bewegung im ganzen unendlichen Raum verläuft[1]. Die klassische Bewegung des Teilchens aus dem Beispiel in Abb. 12 verläuft für $E > 0$ infolge der endlichen kinetischen Energie nach rechts heraus bis ins Unendliche. Ein System mit kontinuierlichem Eigenwertspektrum ist durch unendliches Volumen und nichtperiodische Bewegung gekennzeichnet und umgekehrt[39].

2.6.2. Übergangsraten aus zeitabhängiger Störungsrechnung

Ein abgeschlossenes System (Molekül) befinde sich im angeregten gebundenen Zustand Ψ_a, der Grundzustand sei Ψ_e (Bezeichungen aus 2.6.1., aus $\underline{H}$ wird der ungestörte Operator $\underline{H}_o$). Für die Eigenfunktionen von $\underline{H}_o$ gilt Gl.(47). Eine zeitabhängige, periodische Störung sei gegeben durch einen Ansatz für das Strahlungsfeld der Frequenz ω:

$$\underline{V} = \underline{P}\, e^{i\omega t} \tag{52}$$

mit dem Dipoloperator $\underline{P}$ (vgl. 2.4.2.1.). Genauer lautet der Ansatz: $\underline{V} = \int \varrho(\omega)\, d\omega\, \underline{P} \exp(i\omega t)$ mit $\varrho(\omega)$ als spektraler Energiedichte.

Gesucht sind die Eigenfunktionen zum Gesamtoperator $\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{V}$. Sie lassen sich ansetzen als Superposition der ungestörten Eigenfunktionen Ψ_k mit zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $C_{kn}(t)$:

$$\Psi_n(t) = \sum_k C_{kn}(t)\, \Psi_k(t) \tag{53}$$

In zeitabhängiger Störungsrechnung erster Ordnung gilt für die Koeffizienten $C_{kn}(t)$:[1]

$$C_{kn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int V_{kn}(t)dt = -\frac{i}{\hbar}\int \langle \Psi_k(t)|\, \underline{V}(t)\, |\Psi_n(t)\rangle\, dt \tag{54}$$

Einsetzen von $\underline{V}$ und $\Psi(t)$ aus Gl.(52) und (47) liefert für $V_{kn}(t)$ und $C_{kn}(t)$:

$$\begin{aligned} V_{kn}(t) &= \langle \Psi_k|\, \underline{P}\, |\Psi_n\rangle \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_k + \hbar\omega - E_n)\right) = \langle \Psi_k|\, \underline{P}\, |\Psi_n\rangle \cdot e^{i(\omega_k + \omega - \omega_n)t} \\ C_{kn}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\langle \Psi_k|\, \underline{P}\, |\Psi_n\rangle \int e^{i(\omega_k + \omega - \omega_n)t} dt \end{aligned} \tag{55}$$

Für das Integral gilt:

$$\int e^{ikt} dt = \frac{e^{ikt}}{ik} \tag{56}$$

Dieser Ausdruck ist divergent für den hier interessierenden Fall

$\omega_k + \omega = \omega_n$. Das Integral läßt sich jedoch als Delta-Funktion darstellen. Genauer: das Integral aus Gl.(56) kann in solchen Ausdrücken durch $\delta(\omega_k + \omega - \omega_n)$ ersetzt werden, in denen über ω integriert wird[38]. Dies ist der Fall, wenn stat $\underline{V}$ aus Gl.(52) die Erweiterung (Nachsatz zu Gl.(52)) angesetzt wird und dann die Integration über ω vorgenommen wird. Für $C_{kn}(t)$ ergibt sich:

$$C_{kn}(t) = \frac{1}{\hbar}\langle\psi_k|\underline{P}|\psi_n\rangle\,\delta(\omega_k + \omega - \omega_n) = \langle\psi_k|\underline{P}|\psi_n\rangle\,\delta(E_k - E_n + \hbar\omega) \qquad (57)$$

Für eine Störung proportional $e^{-i\omega t}$ ist nur der Koeffizient $C_{kn}(t)$ endlich, für den das Argument der Delta-Funktion verschwindet. Die ungestörten Eigenfunktionen ψ_k zu $\underline{H}_o$ sind diskret, da das Molekül sich in einem gebundenen Zustand befindet; in der Entwicklung (53) für $\Psi_a(t)$ bleibt nur $C_{ea}(t)$ endlich; die Wahrscheinlichkeit, das Molekül im Zustand $\Psi_a(t)$ zu finden, ist durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben:

$$|\Psi_a(t)|^2 = |C_{ea}(t)|^2\,|\psi_e|^2 \sim |\langle\psi_e|\underline{P}|\psi_a\rangle|^2\,\delta(E_e - E_a + \hbar\omega) \qquad (58)$$

Beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand wird ein Photon der scharfen Energie $\hbar\omega$ emittiert, das System hat ein diskretes Spektrum. Die Beobachtung liefert jedoch stets eine endliche Linienbreite mit einer Halbwertsbreite ϑ, die nach unten durch die natürliche Linienbreite $\Gamma \sim \hbar/\tau$ mit der Lebensdauer τ des angeregten Zustandes gegeben ist. Endliche Linienbreiten lassen sich in den Formalismus einführen, indem in Gl.(56) ein konvergentes Integral angesetzt wird: Die Einführung eines reellen zeitabhängigen 'Dämpfungsfaktors' $\exp(-\frac{\vartheta}{\hbar}|t|)$, $\vartheta > 0$, führt dazu, daß die Nullstellen im Nenner der Stammfunktion verschwinden, das 'gedämpfte' Integral läßt sich als Lorentzkurve darstellen und statt Gl.(58) erhält man schließlich

für das Betragsquadrat von $\underline{\Psi}_a(t)$:

$$|\underline{\Psi}_a(t)|^2 \sim |\langle \Psi_e | \underline{P} | \Psi_a \rangle|^2 \frac{\vartheta}{(E_e - E_a + \hbar\omega)^2 + \vartheta^2} \qquad (59)$$

Diese Gleichung ist das Analogon zu Gl.(31) in 2.4.2.2., dort verallgemeinert als Intensitätsverteilung einer Vielzahl von vibronischen Übergängen zwischen zwei elektronischen Zuständen.

Ein Parameter Γ, der die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Strahlungsfeld und der Umgebung beschreibt, läßt sich auch mit Hilfe der sog. diagonalen Dämpfungsmatrix einführen[40]. Vereinfacht dargestellt, werden die Matrixelemente zum Gesamtoperator $\underline{H}$ eines abgeschlossenen Systems ($\underline{H}_o$ für das betrachtete Molekül und $\underline{V}$ für die Wechselwirkung mit der Umgebung) angesetzt als Summe der Energien E_k (Eigenwerte zu $\underline{H}_o$) zzgl. Dämpfungsglieder Γ_k($\Gamma > 0$):

$$\langle \Psi_k | \underline{H} | \Psi_n \rangle = \begin{pmatrix} E_1 - \frac{i}{2}\Gamma_1 & & & \\ & E_2 - \frac{i}{2}\Gamma_2 & & 0 \\ & & \cdots & \\ & 0 & & \cdots \\ & & & E_n - \frac{i}{2}\Gamma_n \end{pmatrix} \qquad (60)$$

mit Ψ_k als Eigenzustände zu $\underline{H}_o$. Für einen angeregten Zustand Ψ_a ergibt sich dann seine Zeitentwicklung nach Gl.(47):

$$\Psi_a(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar}\underline{H}t)\Psi_a = \exp(-\frac{i}{\hbar}E_a t)\cdot e^{-\Gamma_a/2\cdot t}\Psi_a \qquad (61)$$

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist proportional $e^{-\Gamma_a \cdot t}$; Γ_a ist der Kehrwert der Lebensdauer des Zustandes mit der Wellenfunktion Ψ_a. Das System im angeregten Zustand relaxiert, durch i vor dem Dämpfungsterm wird eine der beiden Zeitrichtungen eliminiert,

die Zeitentwicklung ist nur für $t > 0$ gegeben.

Die Beobachtung endlicher Linienbreiten bzw. exponentieller Abklingkurven lassen sich mit den vorgestellten Modellen erklären. Erforderlich war die Einführung von Parametern, die Relaxationsprozesse (Wechselwirkung mit der Umgebung) berücksichtigen.

2.6.3. Dynamische Darstellung

In den Abschnitten 2.6.1. und 2.6.2. wurden Eigenschaften stationärer Systeme behandelt sowie einige Verfahren vorgestellt, Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen (quasi-)stationären Zuständen zu berechnen. Zur Behandlung dieses Problems wurde der Gesamthamiltonoperator $\underline{H}$ eines abgeschlossenen Systems ($\underline{H}$ ist zeitunabhängig) aufgeteilt in einen "bekannten" Teil $\underline{H}_0$, von dem man annimmt, daß er diagonalisierbar sei (Eigenwerte und Eigenfunktionen also bekannt), und einem Störoperator $\underline{V}$, der z.B. die Kopplung eines Moleküls an die Umgebung (etwa ein Wärmebad) enthält. Die Störungstheorie untersucht den Einfluß der "kleinen" Störung $\underline{V}$ auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen von $\underline{H}_0$. Eine Schwierigkeit liegt nun darin, daß $\underline{V}$ i.a. nicht "klein" gegen $\underline{H}_0$ ist (Matrixelemente $\langle\Psi_k|\underline{V}|\Psi_n\rangle$ also nicht klein gegen $\langle\Psi_k|\underline{H}_0|\Psi_K\rangle$ sind, s. 2.6.3.1.).

Nach Prigogine[39] erfüllt der Hamiltonoperator eine zweifache Aufgabe: $\underline{H}$ liefert die Energie des Systems (zeitunabhängige Schrödingergleichung) und bestimmt die zeitliche Entwicklung (zeitabh. Schrödingergleichung). Eine neue Transformation sollte diese "Doppelrolle" des Hamiltonoperators aufheben; wünschenswert ist eine Darstellung, die ohne zusätzliche Näherung oder Mittelung Aussagen über bestimmte Eigenschaften des betrachteten Systems zuläßt, die dann mit einem zeitaufgelösten Experiment bestätigt werden. Dazu werden zunächst die Transformation vorgestellt und einige Eigenschaften angegeben.

2.6.3.1. Definition und grundlegende Eigenschaften der Transformation

Die neue Darstellung erhält man durch folgende Transformation[37]:

$$\underline{D} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\underline{V}\underline{\mathcal{T}}\right) \tag{62}$$

mit $\underline{V}$ als dem "nichtdiagonalen" Anteil des Gesamtoperators $\underline{H}$ eines konservativen Systems und $\underline{\mathcal{T}}$ als einem nichtunitären Operator, der eine sog. "intrinsic time" repräsentiert [37]. Für diesen neu eingeführten Operator $\underline{\mathcal{T}}$ lassen sich eine Reihe von Kommutatoren und andere Eigenschaften postulieren, die die neue Transformation erfüllen möge. Einige Forderungen an die neue Darstellung sind von besonderer Bedeutung, so z.B.:

$$\underline{H}\psi = E\psi \xrightarrow{D} \underline{H}_o\tilde{\psi} = E\tilde{\psi}\ , \text{ d.h. } \underline{\tilde{H}} = \underline{H}_o \tag{63}$$

mit der Bezeichnung $\underline{\tilde{M}} = \underline{D}\underline{M}\underline{D}^{-1}$ für den in die "D-Darstellung" transformierten Operator $\underline{M}$ bzw. $\tilde{\psi} = \underline{D}\psi$ für die transformierte Wellenfunktion ψ. Die Forderung (63) besagt, daß die neue, nichtunitäre Transformation die Doppelrolle des Hamiltonoperators aufhebt (vgl. Gl.(66)): In der D-Darstellung ist das Eigenwertspektrum von $\underline{H}$ durch das von $\underline{H}_o$ gegeben. Eine zweite Forderung ist:

$$\langle\underline{M}\rangle = \mathrm{Tr}\,\underline{M}\underline{\rho} = \mathrm{Tr}\,\underline{\rho}\underline{M}^{+} = \mathrm{Tr}\,\underline{\tilde{\rho}}\underline{\tilde{M}}^{+} = \langle\underline{\tilde{M}}\rangle \tag{64}$$

Die Mittelwerte einer Observablen $\underline{M}$, die durch die Spur von $\underline{M}$ "mal" Dichteoperator $\underline{\rho}$ gegeben sind, sollen in beiden Darstellungen identisch sein (sonst würde eine Darstellung unrichtige Aussagen machen).

Aus diesen und einigen weiteren Forderungen an die Transformation und damit an den Operator $\underline{\mathcal{T}}$, vgl. Gl.(62), ergeben sich direkt

folgende Gleichungen[37]:

1) die Neumann-Liouville Gleichung für die Zeitentwicklung des Dichteoperators gilt in der "D-Darstellung":

$$i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\underline{\rho}} = L \tilde{\underline{\rho}} \quad \text{mit } L\ldots = \frac{1}{\hbar}\left[\underline{H}, \ldots\right] \tag{65}$$

2) ebenso die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(t) = \underline{H} \tilde{\Psi}(t) \tag{66}$$

3) und auch die Heisenberg Bewegungsgleichung für die Operatoren bleibt invariant unter der D-Transformation:

$$i \frac{d}{dt} \tilde{\underline{M}} = i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\underline{M}} + \frac{1}{\hbar}\left[\underline{M}, \underline{H}\right] = i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\underline{M}} - L \tilde{\underline{M}} \tag{67}$$

Aus den Gleichungen (65) bis (67) ist ersichtlich, daß $\underline{D}$ keine neue Zeitabhängigkeit in das betrachtete physikalische System einführt; die Bewegungsgleichungen bleiben unter der Transformation sämtlich erhalten.

Der Vergleich von Gl.(65) und (67) zeigt, daß in der Liouville Gleichung L mit einem anderen Vorzeichen auftritt als in der Heisenberg Gleichung (L-Inversion). Da $\underline{D}$ von L abhängt ($\underline{D}$ und L "enthalten" $\underline{V}$), erscheint es sinnvoll, für die L-Inversion zwei verschiedene Transformationen $\underline{D}_+$ bzw. $\underline{D}_-$ einzuführen, die sich von Gl.(62) nur durch einen entsprechenden Index am Operator $\underline{\mathcal{T}}$ unterscheiden:

$$\underline{D}_{+(-)} = \underline{D}(+(-)L) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \underline{V} \underline{\mathcal{T}}_{+(-)}\right) \tag{68}$$

Der Dichteoperator wird in der dynamischen Darstellung mit Hilfe von $\underline{D}_+$ transformiert; eine Observable mit $\underline{D}_-$ (eine Ausnahme bildet

$\underline{H}$: $\underline{\tilde{H}} = \underline{D}_+ \underline{H} \underline{D}_+^{-1}$); wie dem Vorzeichen von L in den entsprechenden Bewegungsgleichungen zu entnehmen ist: in Gl.(65) tritt + L, in Gl.(67) - L auf.

Aus der Forderung, daß die Erwartungswerte unter der Transformation gleich bleiben, Gl.(64), ergibt sich unmittelbar, daß $\underline{D}$ stern-unitär und $\underline{\mathfrak{T}}$ stern-hermitesch ist[37]:

$$(\underline{D}_-)^{-1} = (\underline{D}_+)^+ \quad \text{bzw.} \quad \underline{\mathfrak{T}}_+ = (\underline{\mathfrak{T}}_-)^+ \tag{69}$$

Für $\underline{\mathfrak{T}}$ läßt sich ein gerader (e = even) und ein ungerader (o = odd) Teil bezüglich der L-Inversion ansetzen[37]:

$$\underline{\mathfrak{T}}_{+(-)} = \underline{\mathfrak{T}}^e + (-)\, i\, \underline{\mathfrak{T}}^o \tag{70}$$

Man erhält mit Gl.(68) und (70)[37]:

$$\underline{\mathfrak{T}}(-L) = \underline{\mathfrak{T}}_- = -\,\underline{\mathfrak{T}}_+ = -\,\underline{\mathfrak{T}}(+L) \tag{71}$$

Der Operator $\underline{\mathfrak{T}}$ ändert damit sein Vorzeichen beim Übergang von L zu -L und t zu -t, und durch Einsetzen in Gl.(68) ergeben sich $\underline{D}_+$ und $\underline{D}_-$ unter Berücksichtigung der Stern-Hermitizität von $\underline{\mathfrak{T}}$ (Gl.(69)) zu:

$$\underline{D}_{+(-)} = \exp\left(+(-)\, \tfrac{1}{\hbar}\, \underline{V} \underline{\mathfrak{T}}^o\right) \tag{72}$$

Die Bedeutung des Vorzeichenwechsels von $\underline{\mathfrak{T}}$ bzw. $\underline{\mathfrak{T}}^o$ wird anschaulich, wenn man auf die kinetische Theorie Boltzmanns eingeht, die erfolgreich eine Vielzahl irreversibler Prozesse beschreibt[39]. Bei einer Änderung von L in -L und t in -t bleibt die Liouville Gleichung erhalten, d.h. die mikroskopischen Bewegungsgleichungen besitzen die sog. Lt-Symmetrie); nicht aber die Boltzmann-Gleichung, die die Geschwindigkeitsverteilung einer großen Anzahl von Teilchen in

einem System beschreibt. Sie besteht aus einem Fluß- und einem Stoßterm:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Fluß}} \tag{73}$$

mit der Geschwindigkeitsverteilung f. Während der Flußterm bei L-Inversion sein Vorzeichen umkehrt (und bei Zeitumkehr nochmals, also die Lt-Symmetrie besitzt), ist der Stoßterm gerade bezüglich L-Inversion. Die Boltzmann-Gleichung bricht die Lt-Symmetrie; sie enthält einen "reversiblen" Anteil (den Flußterm) und den Stoßterm als "irreversiblen" Teil. In der D-Darstellung tritt die Lt$\underline{\mathcal{I}}$-Symmetrie an die Stelle der Lt-Symmetrie (s. Gl.(70) und (71); $\underline{\mathcal{I}}^e = 0$).

Für die partielle Zeitableitung des Dichteoperators $\tilde{\underline{\xi}}$ erhält man einen Ausdruck, der sich mit dem Liouville Operator L_V gleichsetzen läßt ($L_V = \frac{1}{\hbar}[\underline{V}, \;]$)[35]:

$$\frac{\partial}{\partial \underline{\mathcal{I}}^\circ}\,\tilde{\underline{\xi}} = L_V\,\tilde{\underline{\xi}} \tag{74}$$

Schließlich sei ein Zusammenhang zwischen den partiellen Ableitungen nach der "universellen" Zeit t und der "intrinsischen" Operatorzeit angegeben[35,37]:

$$i\frac{\partial}{\partial t} = i\left(\widetilde{\frac{\partial}{\partial t}}\right) + \frac{\partial}{\partial \underline{\mathcal{I}}^\circ} \tag{75}$$

Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators eines Systems läßt sich in der D-Darstellung in zwei Teile aufspalten. Während der erste den reversiblen Anteil enthält (durch L_o bestimmt), stellt der zweite einen irreversiblen Teil dar (durch L_V gegeben, er "enthält" die Kopplung $\underline{V}$, vgl. Gl.(74)).

Die hier kurz angedeuteten Eigenschaften der D-Darstellung ergeben sich in der Hauptsache aus der Forderung, daß die "Doppelrolle" des Hamiltonoperators (s. 2.6.3. letzter Absatz) aufgehoben wird und die Erwartungswerte in der D-Darstellung und der "üblichen" Darstellung übereinstimmen.

2.6.4. Dynamische Fluktuationen

Zur Anwendung des im vorigen Abschnitt beschriebenen "irreversiblen" Anteils $\partial/\partial t^{\circ}$ an der Zeitentwicklung des Dichteoperators auf Relaxationsprozesse angeregter Moleküle wird zunächst nochmals auf die Aufteilung $\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{V}$ eingegangen (vgl. auch 2.6.3.), um dann mit Hilfe der D-Darstellung experimentell nachprüfbare Voraussagen über zeitaufgelöste Größen in einem Lumineszenzexperiment zu machen.

2.6.4.1. Der "ungestörte" Teil $\underline{H}_o$ von $\underline{H}$ und die Kopplung $\underline{V}$

$\underline{H}$ sei wiederum der Hamiltonoperator eines konservativen Systems, die Energie also eine Konstante der Bewegung und $\underline{H}$ nicht explizit von der Zeit abhängig. $\underline{H}_o$ beschreibe den diagonalen Anteil von $\underline{H}$, der sich aus folgenden Teilen zusammensetzt:

1) dem Hamiltonoperator für ein einzelnes Molekül; $\langle \psi_K | \underline{H}_o | \psi_K \rangle$ sei diagonalisiert mit Eigenwerten E_k (etwa aus Abschn. 2.4.),

2) dem Anteil der Moleküle der Umgebung mit den Eigenwerten E_j und

3) dem Strahlungsfeld, dessen Moden die Energien E_r haben.

Durch diese Angaben ist eine Basis festgelegt, die den Hilbert-Raum zu $\underline{H}_o$ aufspannt. $\underline{V}$ ist nun durch die auftretenden Nichtdiagonalelemente gegeben. $\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{V}$ läßt sich durch die Eigenwerte zu $\underline{H}_o$ und außerhalb der Diagonalen durch die Matrixelemente von $\underline{V}$ in der gewählten Basis darstellen.

Von Bedeutung ist, daß die Aufteilung von $\underline{H}$ in $\underline{H}_o$ und $\underline{V}$ in gewisser Hinsicht unrealistisch ist (s.2.6.3.). $\underline{H}_o$ enthält wesentliche

Anteile von $\underline{H}$ nicht, nämlich Anteile, die Relaxation und Irreversibilität bewirken, sie werden durch $\underline{V}$ beschrieben. $\underline{V}$ ist mehr als eine "kleine" Störung im Sinne der Störungsrechnung. Ein elektromagnetisches Feld steht mit geladenen Teilchen durch Austausch von Energie und Impuls mittels Photonen in Wechselwirkung[41]. Dieser Austausch ist nur mit Hilfe der Kopplung $\underline{V}$ möglich, so "klein" sie auch sein mag.

Das Gesamtsystem befinde sich in einem Zustand mit der Energie E, das gesondert betrachtete Molekül sei zur Zeit $t = 0$ in einem angeregten Zustand ψ_k mit der Energie E_k. Nur durch Kopplungsglieder $V_{ij} = \langle \psi_i | \underline{V} | \psi_j \rangle$ relaxiert es strahlungslos (d.h. das Molekül gibt Energie an seine Umgebung ab) oder strahlend (indem die Besetzungszahl der entsprechenden Mode des Strahlungsfeldes um eins erhöht wird). Das bedeutet, daß die Festlegung von $\underline{H}_o$ zur Zeit $t = 0$ nach Zeiten, die für Relaxationsprozesse typisch sind, dem betrachteten System nicht mehr angepaßt ist. ψ_k beschrieb das einzelne Molekül in einem angeregten Zustand (s.o.). Da ψ_k diskreter Eigenzustand zu $\underline{H}_o$ ist, verbleibt das Molekül in ψ_k (vgl. 2.6.1., Absatz vor Gl.(50)). Mit wachsender Zeit t wird $\underline{H}_o$ immer "unrealistischer", da ja Relaxation erfolgt, das Molekül also in den Grundzustand übergeht.

Man gelangt zu dem Schluß, daß eine Aufteilung $\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{V}$ nicht unabhängig von t ist und daher nicht sinnvoll für die Beschreibung der Zeitentwicklung des Systems, wenn die betrachteten Zeiträume vergleichbar mit Relaxationszeiten sind. Die dynamische Darstellung $\underline{D}$ berücksichtigt die für irreversible Prozesse entscheidende

Kopplung $\underline{V}$ exakt durch die Aufteilung von $\underline{H}$ in einen "diagonalen" Anteil $\underline{H}_0$ sowie den "Rest" $\underline{V}$ und führt zu dem Ergebnis, daß die Zeitentwicklung des Dichteoperators $\tilde{\underline{\varrho}}$ einen irreversiblen Anteil hat (s. 2.6.3.1.), dessen Existenz in einem Experiment nachgewiesen werden müßte.

2.6.4.2. Die Folgerungen aus der D-Darstellung für ein zeitaufgelöstes Experiment

Der Mittelwert einer Observablen $\underline{M}$ läßt sich mit Hilfe des Dichteoperators schreiben (s. Gl.(64)):

$$\langle \underline{M} \rangle = \mathrm{Tr}\, \underline{M}\, \underline{\varrho} = \mathrm{Tr}\, \underline{\varrho}\, \underline{M}^{+} \tag{76}$$

Ist der Dichteoperator zur Zeit $t = 0$ als bekannt vorausgesetzt (Anfangsbedingung), so ist der Mittelwert der irreversiblen Komponente der Zeitentwicklung des Dichteoperators (Gl.(74) in 2.6.3.1.) gegeben durch[35]

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t^{\circ}} \tilde{\underline{\varrho}} \right\rangle = \mathrm{Tr}\, \tilde{\underline{\varrho}}(0) \frac{\partial}{\partial t^{\circ}} \tilde{\underline{\varrho}}(t)^{+} \tag{77}$$

In der üblichen Darstellung verschwindet der entsprechende Mittelwert $\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \underline{\varrho}(t) \right\rangle$ für stationäre Systeme. So ist in einem typischen Lumineszenzexperiment unter konstanten äußeren Bedingungen die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu registrieren, von der Zeit unabhängig (s. Abschn. 2.7.). Beobachtet man jedoch Abweichungen um einen mittleren "stationären" Zustand des Systems (etwa in der Lumineszenz der Probe), so lassen sich diese Abweichungen mit dem Mittelwert in Gl.(77) erklären. Diese Fluktuationen sind dynamischen Ursprungs und treten nur in der D-Darstellung auf.

Läßt sich eine Abschätzung der Zeitskalen durchführen, innerhalb derer Abweichungen (Fluktuationen) in der Probenlumineszenz vom Mittelwert erwartet werden, so sollte ein Experiment in der Lage sein, die Änderungen dieser Fluktuationen, d.h. die partielle Ableitung von Gl.(77) nach der Zeit t nachzuweisen:[35]

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \frac{\partial}{\partial \underline{J}^{\circ}} \tilde{\underline{S}}(t) \right\rangle \qquad (78)$$

Dieser Ausdruck steht für die Änderung der erwarteten dynamischen Fluktuationen bezüglich der Zeit t; sie soll in einem quasi-stationären Experiment in der Probenemission nachgewiesen werden: $\dot{\underline{S}}$ steht für die Änderung der Besetzungszahlen im angeregten Zustand ($\langle \dot{\underline{S}} \rangle$ ist proportional der gemessenen Intensität). Dynamische Fluktuationen im Photonenfluß ("Intensitätsschwankungen") sollten in Zeiträumen, die durch (78) bestimmt sind, beobachtet werden können.

Ist die Kopplung $\underline{V}$ nur "klein" genug, läßt sich in normaler Lumineszenzspektroskopie eine Feinstruktur in Emissionsbanden auflösen, deren Komponenten (Banden) Energiedifferenzen $\hbar\omega = E_k - E_n$ des isolierten Moleküls entsprechen. Die Einflüsse der Umgebung auf das Molekül und damit die Kopplung $\underline{V}$ werden etwa durch Abkühlung der Probe oder durch Dotierung in geeignete Wirtskristalle verringert, so daß sich eine Feinstruktur in vielen Fällen mit gewöhnlicher Emissionsspektroskopie auflösen läßt. Abb. 15 zeigt schematisch ein vibronisches Spektrum für verschieden "starke" Kopplungen $\underline{V}$, die durch Variation der Probentemperatur oder des Dotierungsgrades erzielt wird. Die Kopplung $\underline{V}$ hängt von der Wellenlänge der emittierten Strahlung ab. In einem Spektralbereich, der eine ge-

eignete Differenz $E_k - E_n$ der Energien des isolierten Moleküls enthält, wird $\underline{V}$ "anders" sein als in einem Bereich, in dem keine "Übergänge" des isolierten Moleküls liegen, vgl. Abb. 13. Die Wechselwirkung $\underline{V}$ ist in (78) enthalten; sowohl $\underline{\mathfrak{T}}$ als auch $\underline{\mathfrak{S}}$ hängen von $\underline{V}$ ab: $\underline{\mathfrak{T}}$ bzw. $\underline{\mathfrak{T}}^{\circ}$ z.B. über die Definition von $\underline{D}$ in Gl.(62) bzw. (68); $\underline{\tilde{\mathfrak{S}}} = \underline{D}_+ \underline{\mathfrak{S}} \underline{D}_+^{-1}$ enthält $\underline{V}$ über $\underline{D}_+$. Die erwarteten dynamischen Fluktuationen sollten von der Energie der emittierten Strahlung abhängen und die Feinstruktur des zum "nahezu" isolierten Molekül gehörenden Spektrums aufweisen.

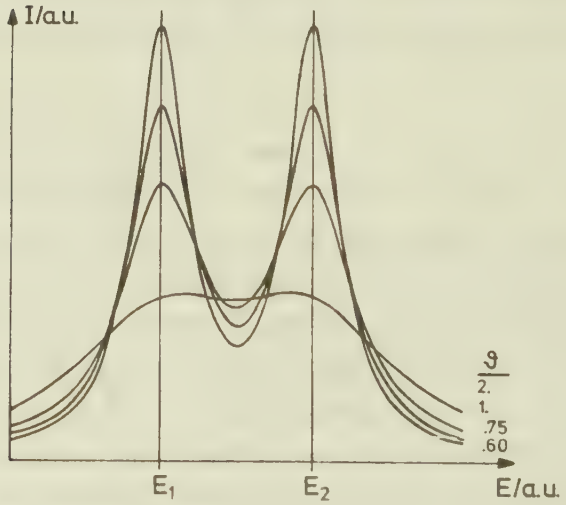


Abb. 13: Intensitätsverteilung zweier Komponenten eines vibronischen Überganges $I(E) \sim \sum_{k=1} \frac{\vartheta}{(E - E_k)^2 + \vartheta^2}$ für verschiedene ϑ. ϑ ist ein Maß für die Kopplung des Moleküls an die Umgebung.

2.6.4.3. Zeitskalen für dynamische Fluktuationen

Eine Abschätzung der für dynamische Fluktuationen relevanten Zeitskalen ist für deren Messung unerläßlich, da sich die erwarteten Schwankungen ausgleichen für Zeiten, die groß gegen charakteristische, durch (78) bestimmte Zeitspannen sind: im gewöhnlichen Emissionsspektrum sind keine dynamischen Fluktuationen zu registrieren ($\langle \dot{\underline{S}} \rangle = 0$). Für die Abschätzung wird in der D-Transformation aus Gl.(72) $\underline{V}$ formal durch $\lambda \underline{V}$ ersetzt[35] und nach Potenzen von $\lambda \underline{V}$ entwickelt. In erster Ordnung erhält man:

$$\underline{D}_{+(-)} = \exp(+(-)\,\tfrac{1}{i\hbar}\lambda \underline{V}\,\underline{\mathcal{T}}^{o}) = 1 + (-)\tfrac{\lambda}{i\hbar}\,\underline{V}\,\underline{\mathcal{T}}^{o} + \mathcal{O}(\lambda^2) \qquad (79)$$

Ziel der Abschätzung ist es, den Ausdruck (78) durch Größen auszudrücken, die sich innerhalb der konventionellen Quantenmechanik ergeben, also etwa $\left[\underline{V},\underline{S}\right]$ statt $\left[\underline{V},\tilde{\underline{S}}\right]$ (Gl.(74)). Während der erste Kommutator die Zeitentwicklung von $\underline{S}$ bedingt durch $\underline{V}$ in der üblichen Darstellung beschreibt,(s. z.B. in 2.6.2. Gl.(60),(61)), steht der zweite Kommutator für den irreversiblen Anteil der zeitlichen Entwicklung des Dichteoperators, der ausschließlich in der D-Darstellung auftritt. Aus Gl.(74) ergibt sich durch Einsetzen von Gl.(79):

$$\frac{\partial}{\partial \underline{\mathcal{T}}^{o}}\,\tilde{\underline{S}} = \tfrac{1}{i\hbar}\left[\underline{V},\tilde{\underline{S}}\right] = \tfrac{1}{i\hbar}\left[\underline{V},\underline{D}_{+}\,\underline{S}\,\underline{D}_{+}^{-1}\right] = \tfrac{\lambda}{i\hbar}\left[\underline{V},\underline{S}(t)\right] + \mathcal{O}(\lambda^2) \qquad (80)$$

und für $\tilde{\underline{S}}^{+}(0)$ erhält man ($\underline{S}$ ist hermitesch):

$$\tilde{\underline{S}}^{+}(0) = (\underline{D}_{+}\,\underline{S}(0)\,\underline{D}_{+}^{-1})^{+} = \underline{D}_{+}^{-1^{+}}\,\underline{S}(0)\,\underline{D}_{+}^{+} = \underline{S}(0) + \tfrac{\lambda}{i\hbar}\,\underline{V}\,\underline{\mathcal{T}}^{o}\,\underline{S}(0) - \underline{S}(0)\tfrac{\lambda}{i\hbar}\,\underline{V}\,\underline{\mathcal{T}}^{o} + \mathcal{O}(\lambda^2)\,, \qquad (81)$$

da $\underline{\mathcal{T}}^{o}$ hermitesch ist (eine direkte Folgerung aus dem Ansatz in Gl.(70) und der Stern-Hermitizität von $\underline{\mathcal{T}}$. Für stationäre Systeme

gilt noch[35]:

$$\mathrm{Tr}\,\underline{\rho}(0)\left[\underline{V},\underline{\rho}(t)\right] \approx 0 \text{ und } \underline{\rho}(t) \approx \underline{\rho}(0) \tag{82}$$

Setzt man die Gln.(80) bis (82) in den Mittelwert $\left\langle \frac{\partial}{\partial \underline{\mathfrak{x}}^{\circ}} \underline{\tilde{\rho}}(t) \right\rangle$ ein, ergibt sich:

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial \underline{\mathfrak{x}}^{\circ}} \underline{\tilde{\rho}}(t) \right\rangle = \frac{\lambda^2}{\hbar^2}\,\mathrm{Tr}\left[\underline{V}\underline{\mathfrak{x}}^{\circ},\underline{\rho}(0)\right]\left[\underline{V},\underline{\rho}(0)\right] + \mathfrak{o}(\lambda^3) \quad \text{und mit } \partial\underline{\mathfrak{x}}/\partial t = 1 \;[37]:$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \frac{\partial}{\partial \underline{\mathfrak{x}}^{\circ}} \underline{\tilde{\rho}}(t) \right\rangle = \frac{\lambda^2}{\hbar^2}\,\mathrm{Tr}\left(\left[\underline{V},\underline{\rho}(0)\right]\right)^2 \tag{83}$$

Als Ergebnis läßt sich festhalten: Die durch $\underline{V}$ beschriebenen irreversiblen Prozesse (in der D-Darstellung: Gl.(77)) sind um den Faktor λ^2 langsamer als die Vorgänge, die sich in der üblichen Darstellung aus der Zeitentwicklung von $\underline{\rho}$ ergeben.

Für ein Lumineszenzexperiment läßt sich folgende Abschätzung machen: Auf der linken Seite von Gl.(83) steht ein Ausdruck für die zeitliche Änderung des Mittelwertes von $\underline{\tilde{\rho}}$, d.h. eine Intensitätsschwankung (-Fluktuation), vgl. Gl.(74) und die Liouville-Gleichung (65). Die rechte Seite von Gl.(83) enthält die Spur über das Quadrat von $\left[\underline{V},\underline{\rho}\right]$ in der normalen Darstellung; die entsprechende Zeitentwicklung ist durch die Kehrwerte der Lebensdauern der emittierenden Zustände gegeben. Gl.(83) besagt, daß die erwarteten Intensitätsschwankungen in Zeiträumen auftreten, die um den Faktor $1/\lambda^2$ größer sind als die zugehörigen Lebensdauern.

Zur Abschätzung von λ, dem Parameter für die Größe der Störung $\underline{V}$ "relativ" zu $\underline{H}_o$ sei ein isoliertes Molekül betrachtet, die Eigenwerte zu $\underline{H}_o$ haben Abstände von typisch 100 cm^{-1}; das entspricht

in etwa den Schwingungsfrequenzen der MX_6-Oktaeder als auch dem Abstand von Γ_1^- zu Γ_4^- (vgl. 2.4.1.3.). Die Erwartungswerte der nichtdiagonalen Kopplung V sind nur schwer anzugeben. Die Störung wächst mit der Temperatur, in Abb. 13 ließe sich statt des Parameters ϑ auch eine Probentemperatur T angeben. Temperaturabhängige Lebensdauermessungen zeigen, daß die angeregten Zustände thermisch, d.h. nach der Boltzmann- Verteilung besetzt sind (s. Abschn.4.). Setzt man die Erwartungswerte zu $\lambda\underline{V}$ in der Größenordnung der mittleren thermischen Energie 1/2 kT an, ergeben sich Energien von ca. 3 cm^{-1}. Berücksichtigt man Relaxationszeiten innerhalb eines Elektronenzustandes, die für einige oktaedrische Systeme mit s^2-Konfiguration gemessen wurden[42], findet man etwas größere Werte für die Kopplung: im Rahmen der ps-Auflösung der verwendeten Apparatur relaxiert das System "sofort" in den schwingungslosen Grundzustand (bei T ca. 10 K), aus der Energie-Zeit Unschärfe $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$ erhält man ΔE zu ca. 6 cm^{-1} bei Δt von 1 ps. Die ungestörten Energien (Eigenwerte zu $\underline{H}_0$) werden durch Erwartungswerte zu $\lambda\underline{V}$ von etwa drei bis sechs Wellenzahlen gestört; für den Parameter ergeben sich Werte im Bereich von ca. $.03 \lesssim \lambda \lesssim .06$.

Die Lebensdauer der Emission aus $\Gamma_4(^3T_{1u})$ erhält man aus dem Kehrwert der Rate k_4 (s. Gl.(40b) in 2.5.1. und Abschn. 4); so daß sich durch Einsetzen in Gl.(83) für die erwarteten dynamischen Fluktuationen in der Probenemission charakteristische Zeiten λ^2/k_4 von etwa 10 μs ergeben, der unteren Nachweisgrenze des in Abschn. 3.4.1. beschriebenen Meßverfahrens.

2.7. Photoelektronenstatistik

Der Detektor (Photomultiplier) registriert die von der Probe emittierte Strahlung, indem Elektronen der Atome, die die Photokathode bilden, in ungebundene Zustände angeregt werden. Diese Photoelektronen werden mittels eines elektrischen Feldes beschleunigt und durch Sekundärelektronenvervielfachung soweit verstärkt, daß sie einen meßbaren Impuls am Detektorausgang liefern. Beschreibt man die zu untersuchende Strahlung klassisch durch ein Vektorpotential und den Absorptionsprozeß im Detektor quantenmechanisch (also den Nachweisprozeß für die zu untersuchende Strahlung semiklassisch), so erhält man Aussagen über Photoelektronen und deren statistische Eigenschaften, jedoch nicht über Photonen direkt. Es zeigt sich,[43] daß in guter Näherung die Wahrscheinlichkeitsdichte (-rate) $\lambda(t)$ für die Anregung eines Elektrons aus der Photokathode proportional der Strahlungsintensität $I(t)$, also dem Betragsquadrat der Amplitude $V(t)$ des Vektorpotentials ist:

$$\lambda(t) \sim |V(t)|^2 = I(t) \qquad (84)$$

Eine volle quantenmechanische Behandlung des Systems Strahlung-Detektoratome zeigt, daß die Zahl der emittierten Photoelektronen proportional zur Zahl der vorhandenen Photonen ist und daß eine eins zu eins Korrespondenz zwischen Photoelektronen und Photonen besteht. Daher läßt sich die in den folgenden Abschnitten beschriebene Photoelektronenstatistik aus als Photonenstatistik betrachten. Dazu werden nach einer kurzen Einführung wichtige statistische Eigenschaften thermischer Strahlung (genauer: der von thermischer Strahlung erzeugten Photoelektronenpulse, im Folgenden kurz: Photonen) angegeben und dann auf ein Beispiel zur Messung kurzer Lichtsignale (Lebensdauern angeregter Zustände) angewandt.

2.7.1. Einführung, Definitionen

Durch eine Funktion $\lambda(t)$ mit der unabhängigen Variablen t (z.B. Zeit) werde ein stochastischer Prozeß beschrieben, d.h. $\lambda(t)$ sei eine Zufallsfunktion (random function)[43]. Ein Punktprozeß (PP) ist ein Prozeß, der durch Ereignisreihen realisiert wird (etwa die Zeitpunkte der Registrierung von Photonen, I(t) in Gl.(84).

Sind die Ereignisse statistisch unabhängig, hat die Anzahl der Ereignisse im Intervall $(t_o, t_o + T)$ eine Poisson-Verteilung mit W als Ereignisrate integriert von t_o bis $t_o + T$:

$$p_i(W) = \frac{W^i}{i!} e^{-W} \qquad W = \int_{t_o}^{t_o+T} \lambda(t)dt \qquad (85)$$

$p_i(W)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß i Ereignisse in einem Zeitfenster der Breite T liegen; es handelt sich um einen Poisson-Punktprozeß (P.PP).

Hängt I(t) explizit von der Zeit ab, etwa bei Abklingkurven angeregter Moleküle ($I(t) = I_o \exp(-t/\tau)$), so liegt ein inhomogener Poisson-Punktprozeß, andernfalls ein homogener P.PP (HP.PP) vor.

I(t) ist deterministisch, wenn das auf den Detektor treffende elektromagnetische Feld kohärent ist, d.h. die Kohärenzzeit $t_c = 1/\Delta\nu$ groß gegen hier interessierenden Zeiten T ist. In dieser Arbeit untersuchte Strahlung hatte stets eine Frequenzunschärfe $\Delta\nu$ von mehr als 30 GHz ($\Delta\tilde{\nu} \approx 1\ cm^{-1}$), die kleinsten untersuchten Zeiten T lagen bei ca. 100 ns; daraus ergibt sich $t_c < 30\ ps \ll 100\ ns \lesssim T$; die Strahlung ist nicht deterministisch, sie flukt iert. ein Prozeß, bei dem I(t) selbst ein stochastischer Prozeß ist, wird doppelt

stochastischer Poisson-Punktprozeß (DSP.PP) genannt. Für $T \gg t_c$ läßt sich in guter Näherung das Analogon zu Gl.(85) angeben[43,44]:

$$p_i(\mu) = \frac{\mu^i}{i!} e^{-\mu} \tag{86}$$

mit $\mu = \langle I \rangle \cdot T$ und $\langle I \rangle$ als dem Mittelwert $\lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t I(t')dt'$.

2.7.2. Lebensdauermessung durch Single Photon Counting

In diesem Abschnitt soll durch Messung einzelner Photonen die mittlere Intensität eines mit der Zeit veränderlichen Signals I(t) (und daraus die Lebensdauer) bestimmt werden. Das sog. zeitkorrelierte Einphotonenzählen (time correlated single photon counting, TCSP) besteht darin, die Zeit zwischen einem Anregungspuls und dem ersten von der Probenstrahlung erzeugten Photon zu registrieren. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_f(t)$ für die Registrierung der Zeit t zwischen Anregung (t = 0) und erstem Photon ist gegeben durch[43]:

$$P_f(t) = \langle I(t) \cdot \exp(-\int_0^t \lambda(t')dt') \rangle \qquad (87)$$

Die gemessene Verteilung von Zeitabständen (Histogramm) nähert sich mit wachsender Zahl der Messungen an die Verteilung aus Gl.(87) an. $P_f(t)$ gibt nicht die gesuchte Funktion $\langle I(t) \rangle$ wieder, sondern ist verzerrt; mit wachsendem t (größerer Zeit nach der Anregung) bewirkt die Exponentialfunktion eine Abflachung von $P_f(t)$ gegenüber $\langle I(t) \rangle$. Ist t_{max} das größte messbare Zeitintervall und registriert man nur bei einem geringen Bruchteil aller Anregungen ein Photon, d.h. eine extrem schwache Intensität der Probenemission (vgl. 3.3.2.), so daß:

$$\int_0^{t_{max}} \lambda(t)dt \ll 1 \quad , \qquad (88)$$

d.h., die Wahrscheinlichkeit in $(0,t_{max})$ ein Photon zu registrieren, klein ist gegen eins, so gilt in erster Ordnung für $P_f(t)$ $(e^{-x} = 1 - x + \ldots)$:

$$P_f(t) \approx \langle I(t) \rangle - \langle I(t) \cdot \int_0^t \lambda(t')dt' \rangle \qquad (89)$$

Die Abweichung von $P_f(t)$ zu $\langle I(t) \rangle$ ist proportional zum Wert des in Gl.(88) auftretenden Integrals.

Die Gleichungen dieses Abschnittes gelten für kohärente Strahlung, vgl. 2.7.1., letzter Absatz. Die gemessene Strahlung ist inkohärent, I(t) ist nicht deterministisch und in den Gln.(87) bzw. (89) sind Erwartungswerte zu berechnen. Bei den meisten Anwendungen ist die gesuchte Lebensdauer τ ($>$ 1ns) weit größer als die Kohärenzzeit ($t_c < 30$ ps, s. 2.7.1.) der beobachteten Strahlung. Kohärenzzeit bzw. spektrale Bandbreite bezieht sich dabei nicht auf den nichtstationären Anteil der Strahlung: stationäre Strahlung der fluktuierenden Intensität $I_o(t)$ und der Kohärenzzeit t_c wird durch eine deterministische Zerfallsfunktion (Abklingkurve) moduliert, z.B.: $a(t) = e^{-t/\tau}$; $I(t) = I_o(t) \cdot a(t)$ wird vom Detektor registriert mit dem Ziel, a(t) zu bestimmen. Für den Fall $t_c \ll \tau$ ergibt sich näherungsweise die Verteilungsfunktion $P_f(t)$ [43]:

$$P_f(t) \approx \langle I_o(t) \cdot a(t) \left[1 - \int_0^t \lambda(t')dt' - t_c I(t) \right] \rangle \qquad (90)$$

Gl.(90) geht im Grenzfall $t_c = 0$ in den kohärenten Fall (Gl.(89)) über.

2.7.3. Dynamische Fluktuationen

Die von einer Probe emittierte Strahlung unterliegt bestimmten dynamischen Fluktuationen (vgl. Abschn. 2.6.), die von der Energie der emittierten Strahlung abhängen und unter günstigen Bedingungen die Auflösung von Feinstruktur in breiten Emissionsbanden erlauben sollten. Die von einer thermischen Strahlungsquelle (im Dauerstrich) in einem (idealen) Photomultiplier erzeugten Impulse genügen in guter Näherung der Poisson-Verteilung Gl.(86)[43,44]. Dynamische Fluktuationen, beschrieben durch Gl.(77), bewirken Abweichungen von dieser Verteilung, die es zu bestimmen gilt. Dabei wurden zwei grundsätzlich verschiedene Methoden angewandt:

1) Bestimmung der Statistik der in einem vorgegebenen Zeitfenster gemessenen Photonen (time-gate Methode) und

2) Bestimmung der Verteilung der zeitlichen Abstände zwischen zwei Photonen (time-difference Methode).

Bei dem unter 1) genannten Verfahren [35,36] (s. Anhang 6.2.) wird ein sog. $p[f]$-Spektrum aus den Häufigkeitsverteilungen der Photonenpulse berechnet (vgl. 3.4.1.). Das zweite Verfahren (s. Anhang 6.3.) gleicht der in 2.7.2. beschriebenen Methode zur Bestimmung von Lebensdauern mit dem Unterschied, daß $t = 0$ beim Auftreten eines Photons der Probenstrahlung gesetzt wird und man dann die Zeit t bis zum Auftreten des nächsten Photonenpulses registriert. Die Verteilung für das Auftreten des Zeitintervalles t für ein "Photonenpaar" ist gegeben durch[43]:

$$p(t) = \langle I(0)\cdot I(t)\, \exp\left(-\int_0^t \lambda(t')dt'\right)\rangle / \langle I\rangle \qquad (91)$$

mit der mittleren Intensität $\langle I\rangle$, die unter stationären Bedingungen

nicht von der Zeit abhängt. Im Spezialfall, daß $t = 0$ beim Auftreten eines Photons gesetzt wird, ist $I(0) = 1$ und Gl.(91) geht bis auf den (konstanten) Faktor $\langle I \rangle$ in Gl.(87) über.

Für $\langle I \rangle \cdot t \ll 1$ nähert sich $p(t)/\langle I \rangle$ der Korrelationsfunktion für das Auftreten eines Photons zur Zeit 0 und t (vgl. Gl.(88) und (89)):

$$p(t)/\langle I \rangle \approx \langle I(0) \cdot I(t) \rangle / \langle I \rangle^2 \qquad (92)$$

Je weniger die Voraussetzung $\langle I \rangle \cdot t \ll 1$ erfüllt ist, desto größer sind Abweichungen von Gl.(92). Diese Effekte (sog. photon pile-up) werden in den Abschn. 3.4. und 4.3.2.1. behandelt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung der Verbindungen

Die Darstellung von mikrokristallinem Cs_2MX_6, M = Se, Te; X = Cl, Br und Rb_2SeCl_6 erfolgte nach bekannten Vorschriften[15].

Die dotierten Proben Tl^+, Sn^{++} in KJ wurden vom Physikalischen Institut der Universität Münster zur Verfügung gestellt. Lagerung bei Zimmertemperatur führte bei Sn^{++} zu Dimerenbildung; daher wurde der Probenkristall mit den Abmessungen von ca 3 x 4 x 5 mm abgeschreckt: nach einer Stunde in einem Ölbad von 250°C (im Reagenzglas) wurde der Kristall auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend im Kryostaten montiert und vermessen.

3.2. Experimenteller Aufbau

3.2.1. Probenkühlung

Für die Probenkühlung standen zwei Kühlsysteme zur Verfügung:

1) für temperaturabhängige Messungen von Zimmertemperatur bis hinab 4.2 K ein Flow-Kryostat LT-3-110 C von AIR PRODUCTS mit Temperaturregelung. Die Kühlfingertemperatur wird über einen angebrachten Platinwiderstand gemessen, die Regelung erfolgt über einen elektrischen Heizer. Zusätzlich ist an der dem Kühlfinger abgwandten Seite des Probenhalters ein Gold-Eisen Chromel Thermoelement mit Silberpaste befestigt, die Temperatur am Probenhalter wird über die Thermospannung kontrolliert. Mikrokristalline Proben (alle Komplexverbindungen) befanden sich als Verreibung auf dem

Probenhalter aus Aluminium (wenige mg auf ca .5 cm^2). Die Kristalle wurden mit Metallbügeln auf dem Probenhalter befestigt.

2) ein Badkryostat von CRYOVAC wurde zur Kühlung der Kristalle auf tiefere Temperaturen benutzt, s. Abb. 14. Er besteht neben dem Vakuum-Mantel aus dem Flüssigstickstofftank als Wärmeschutz, dem Flüssighelium-Vorratstank und dem Probenraum mit dem von außen höhenverstellbaren Probenstab. Der Helium-Vorratstank ist über

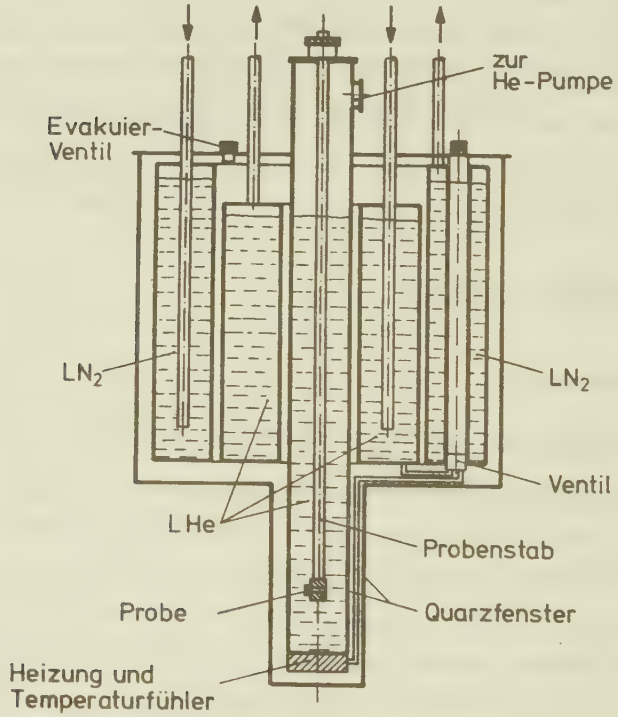


Abb. 14: Badkryostat, der Deutlichkeit halber vereinfacht dargestellt

ein Ventil mit dem Probenraum verbunden. In eine zylindrische Vertiefung am Probenstab wird das Kristallpulver mit einem Stempel gepreßt. Die Kühlung erfolgt, indem bei gefülltem Helium-Vorratstank das Ventil geöffnet und im Probenraum mit einer Heliumgaspumpe ein Unterdruck erzeugt wird. Das flüssige Helium strömt in den Probenraum, bis er gefüllt ist und das Ventil wieder geschlossen wird. Durch Abpumpen des Heliumgases über der Flüssigkeit sinkt die Temperatur unter T = 4.2K. Bei 2.17 K (Lambda-Punkt) tritt eine Phasenumwandlung auf: Suprafluides Helium II entsteht. Die extrem große Wärmeleitfähigkeit von Helium II sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Flüssigkeit und verhindert so die Bildung von Gasblasen. Wird der Druck im Probenraum weiter herabgesetzt, so können Temperaturen von etwa 1.5 K erreicht werden. Zur Aufnahme von Spektren stehen jetzt 30 bis 40 Minuten zur Verfügung; danach muß der Probenraum neu gefüllt werden. Die Temperatur im Probenraum kann mit einem Kohlewiderstand gemessen werden. Über einen elektrischen Heizer läßt sich die Temperatur mit einem PID-Regler "TIC 201" von CRYOVAC regeln.

3.2.2. Anregungslicht, Monochromator

Für Lebensdauermessungen wurden zwei Anregungslichtquellen benutzt:

1) Vorwiegend für Abklingkurven von weniger als 10 µs Dauer eine ns-Blitzlampe 199 F von EDINBURGH INSTRUMENTS. Eine Thyratron gesteuerte Funkenentladung in einer mit Stickstoff gefüllten Kammer liefert Lampenpulse von ca. 1 ns Dauer (abhängig vom Gasdruck, Elektrodenabstand und angelegter Hochspannung) bei vorwiegend 337 nm. Die Pulsrate ließ sich einstellen bis max. 100 kHz. Die Intensität wird mit mehr als 10^9 Photonen je Puls angegeben[45].

Bei 100 kHz entspricht dies einer mittleren Leistung von 60 µW (bei λ = 337 nm), die Energie je Puls ergibt sich zu $6 \cdot 10^{-10}$ J.

Zur Messung von längeren Lebensdauern als etwa 10 µs muss die Pulsrate der Lampe herabgesetzt werden, um nicht während des Abklingens der angeregten Lumineszenz bereits eine zweite Anregung zu messen. Dadurch sinkt die mittlere Leistung. Bei Tieftemperaturlebensdauern von teilweise mehr als 10 ms ist eine Pulsrate von 100 Hz gerade noch möglich, um die Abnahme der Lumineszenz auf das 1/e-fache des Anfangswertes zu messen; die mittlere Leistung sinkt auf 60 nW.

2) Bei Lebensdauern oberhalb von etwa 10 µs wurde ein cw-Laserstrahl durch einen rotierenden Spiegel an einer Blende vorbeigeführt und dadurch gepulst. Ist r der Abstand Spiegel-Blende, x die Breite der Blende und n die Spiegeldrehzahl (Umdrehungen je Sekunde), gilt für die Breite Δt des erzeugten Laserpulses:

$$\Delta t = \frac{x}{2\pi r n} \qquad (93)$$

Für typische Werte von r = 5 m, x = 5 mm und n = 180 s^{-1} erhält man Pulsbreiten von weniger als einer µs, mehr als eine Größenordnung unter der zu messenden Lebensdauer.

Die Komplexverbindungen absorbierten bereits bei 454.5 nm, der energiereichsten sichtbaren Linie des Ar^+-Lasers 265 von SPECTRA PHYSICS. Die Laserleistung betrug etwa 200 mW, daraus ergibt sich eine mittlere Leistung bei einer Pulsrate von 180 Hz von 36 µW und die Pulsenergie zu 0.2 µJ, jeder Puls enthält ca. $5 \cdot 10^{10}$ Photonen, ca. 50 mal mehr als bei der Blitzlampe.

Die von der Probe emittierte Strahlung wird über ein Linsensystem auf den Eingangsspalt eines 0.5 m Doppelmonochromators 285 von Mc PHERSON abgebildet. Bei einem Doppelgitter von 1200 Linien/mm auf jeder Seite beträgt die lineare Dispersion bei 700 nm ca. 7 Å/mm bei Beugung in erster Ordnung. Das Auflösungsvermögen ist durch die variablen Spalte einstellbar.

3.2.3. Photodetektor, Photon Counting

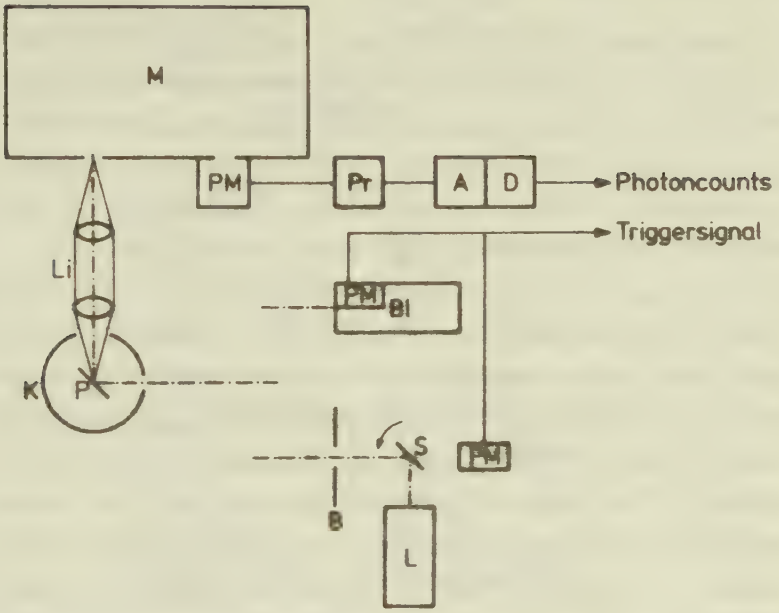
Für Lebensdauermessungen wurde ein Photomultiplier mit GaAs-Fotokathode C 31034 von RCA in Verbindung mit einer thermoelektrischen Kühlkammer TE 104 RF von PRODUCTS FOR RESEARCH) verwendet. Ein hochstabilisiertes Netzgerät NSHV-3.5 BN 648 von KNOTT liefert 1500 bis 2200 V. Der GaAs-Multiplier ist nur für mittlere Anodenströme bis ca. 100 nA geeignet (etwa $1.5 \cdot 10^5$ cts/s, abhängig von der Versorgungsspannung). Zur Verarbeitung intensiverer Signale bei den Untersuchungen zu Fluktuationen im Photonenfluß wurde ein S1 Multiplier 7102 von RCA eingesetzt; der zulässige Anodenstrom beträgt 10 µA.

Das Ausgangssignal des Detektors wird mit einem Vorverstärker 1763 von PRA 100-fach verstärkt und auf einen Verstärker/Diskriminator 1762 von PRA gegeben. Am Ausgang stehen für jeden Eingangspuls in Höhe und Breite normierte Pulse zur Verfügung. Eine einstellbare Schwelle (Minimum: 10 mV) unterdrückt Störpulse geringer Amplitude. Typische Dunkelzählraten am Diskriminatorausgang betragen bei gekühlten Detektoren 20 bis 50 s^{-1} für den C 31034 und ca. 8000 s^{-1} für den 7102 (bei Abblendung des Anregungslichtes, aber offenen Monochromatorspalten). Die photon counts können über einen Zähler

1770 von PRA registriert werden. Dem Diskriminator folgt eine Elektronik, die vom Meßverfahren abhängt, sie wird in den Abschn. 3.3. und 3.4. beschrieben.

3.3. Lebensdauermessungen

Zur Durchführung von Lebensdauermessungen wurde eine Apparatur aufgebaut, die sich je nach den Erfordernissen, für Multi-Channel-Scaling (MCS), s. 3.3.1.) oder Time-Correlated Single Photon Counting (3.3.2.) einsetzen ließ. Lebensdauern von mehreren 10 ms bis hinunter zu wenigen ns können mit dieser Apparatur gemessen werden, für große Zeiten bis ca. 10 µs mit dem sog. MCS und für kürzere Zeiten mit dem TCSP-Verfahren. Die untere Grenze ist durch die kleinste mögliche Pulsbreite gegeben; für die Blitzlampe beträgt sie unter günstigen Betriebsbedingungen weniger als eine Nanosekunde. Abb. 15 zeigt den Aufbau der Apparatur; die folgenden Abschn. beschreiben nun die verschiedenen Messverfahren.



M	Monochromator	P	Probe
PM	Photomultiplier	Bl	ns-Blitzlampe
Pr	Vorverstärker	S	rotierender Spiegel
A	Verstärker	B	Blende
D	Diskriminator	L	Laser
Li	Linsensystem		
K	Kryostat		

Abb. 15: Versuchsaufbau für Lebensdauermessungen

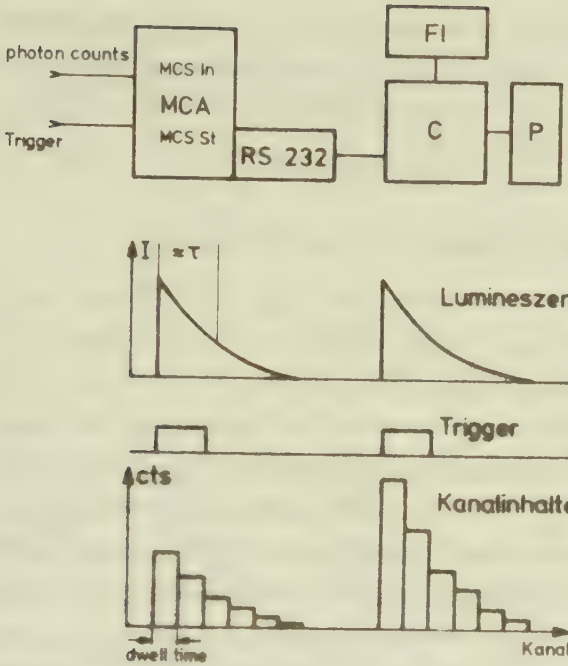
3.3.1. Multi-Channel-Scaling (MCS)

Bei dieser Methode wird ein Teil des Anregungslichtes ausgeblendet und dient als Triggersignal für den Vielkanalanalysator ND 66 von NUCLEAR DATA, der in der Betriebsart MCS arbeitet. Damit wird ein sog. Durchlauf (sweep) gestartet, d.h. der Analysator bleibt in jedem Kanal eine voreingestellte, feste Verweilzeit (dwell time) und zählt die in dieser Zeit registrierten Pulse in den Kanal "hinein". Nach Erreichen des letzten Kanals wird das nächste Triggersignal vom Anregungslicht erwartet und ein neuer Durchlauf beginnt; dabei werden die nun registrierten Pulse auf den bereits vorhandenen Kanalinhalt aufaddiert. Die Messung läßt sich manuell, durch eine voreingestellte Anzahl von Durchläufen oder eine voreingestellte Zahl registrierter Pulse beenden. Ist n die Gesamtzahl aller zur Messung zur Verfügung stehenden Kanäle, sw eine vorgegebene Zahl von Durchläufen, k_i der Inhalt des i-ten Kanals und T die dwell time (Verweilzeit je Kanal), so läßt sich eine Messung als einfache Gleichung schreiben[43]:

$$I(t_i) \sim k_i/T = \frac{1}{T} \sum_{l=1}^{n} n_i^l \qquad i = 1,2,\ldots,n \qquad (94)$$

mit n_i^l als der im l-ten Durchlauf in den i-ten Kanal gezählten Ereigniszahl und $t_i = (i - 1/2)\,T$. Abb. 16 zeigt eine Schemazeichnung der Apparatur und eine Skizze mit den zeitlichen Abläufen bei einer Messung.

Die geringste fest einstellbare Verweilzeit je Kanal betrug 10 µs; eine exponentielle Abklingkurve mit dieser Lebensdauer, die über beispielsweise vier Lebensdauern hinweg analysiert werden soll, wird dann in den vier bis fünf ersten Kanälen abgespeichert. Das



MCA Vielkanalanalysator

MCS Multi Channel Scaling

In Eingang

St Start

RS 232 Schnittstelle

Fl Speicher

C Kleinrechner

P Drucker

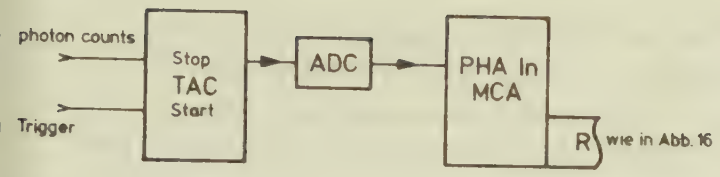
Abb. 16: Auswertung bei Multi Channel Scaling, mit Zeitlaufplan, schematisch

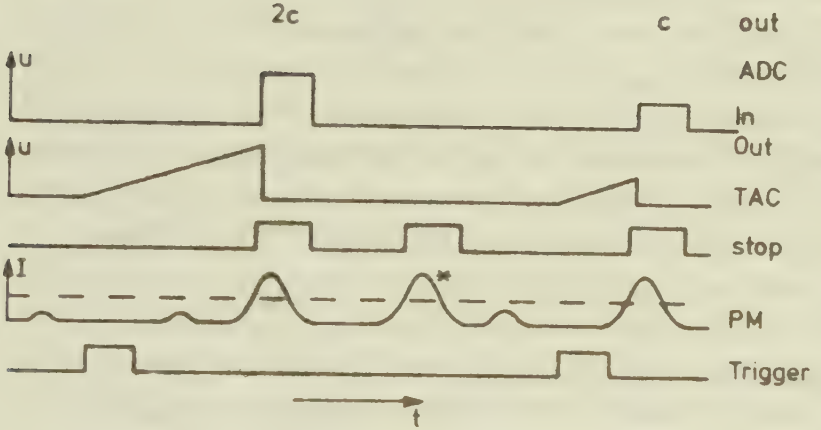
Analysatorspektrum, d.h. die Anzahl der Pulse aufgetragen gegen die Zeit nach der Anregung, gibt die Abklingkurve der Probenemission wieder, die mit einem Kleinrechner ausgewertet wird (s. Abschn. 3.3.3.).

3.3.2. Time-Correlated Single Photon Counting (TCSP)

Für Abklingkurven, die kürzer als ca. 10 µs sind, bietet sich ein anderes Verfahren an, das umso geeigneter ist, je kürzer die zu messende Lebensdauer ist. Wie beim MCS wird ein Teil des Anregungslichtes dazu verwandt, den Zeitpunkt der Anregung zu bestimmen. Damit wird ein Zeit-Amplituden-Wandler (time to amplitude converter oder TAC) 457 von EG&G (ORTEC) gestartet (START-Impuls), der mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit eine Spannung aufbaut, die proportional der seit dem START vergangenen Zeit ist (Sägezahn). Die von der Probe emittierten und registrierten Photonen liefern den STOP-Impuls für den TAC, der widerum einen Ausgangsimpuls mit der im TAC bis zur STOP-Zeit angewachsenen Spannung liefert. Dieser wird an den Vielkanaler abgegeben, der in der Betriebsart Pulshöhenanalyse (PHA) arbeitet. Ein Analog to Digital Converter (ADC) ND 575 von NUCLEAR DATA digitalisiert die Spannung; in dem entsprechenden Kanal wird eins addiert. Die Elektronik wird zurückgestellt und ein neuer START-Puls erwartet. Abb. 17 gibt den Aufbau schematisch wieder (mit Zeitlaufplan).

Wird je Anregungspuls nicht mehr als ein von der Probe emittiertes Photon registriert, gibt die Häufigkeitsverteilung der STOP-Zeiten die Abklingkurve der Probenemission wieder, die dann wie beim MCS ausgewertet wird (s. Abschn. 3.3.3.). Registriert der Detektor





TAC Zeit-Amplituden Wandler

ADC Analog- Digital Wandler

PHA Pulshöhenanalyse

Abb. 17: Auswertung beim zeitkorrelierten Einphotonenzählen, mit Zeitlaufplan, schematisch (alle Signale sind positiv gezeichnet).

+"zweites" Photon nach einer Anregung (Trigger).

Der MCA addiert eins in die Kanäle 2C bzw. C; C = const.

jedoch mehrere Photonen während der Zeit t_{max}, die der maximalen Spannung am TAC entspricht, wird eine verzerrte Abklingkurve gemessen[43,44], (vgl. 2.7.2.). Da der TAC nur das erste STOP-Signal je Anregung verarbeiten kann, treten kurze STOP-Zeiten häufiger auf als längere (sog. Photonen pile-up, s. auch 4.3.2.1.). Die während t_{max}, d.h. in einem Zeitfenster der Breite t_{max} am Multiplier registrierten Pulse genügen in guter Näherung der Poisson-Statistik (Gl.(86) in 2.7.1.). Abb. 18 zeigt die Verteilung für einige Mittelwerte μ. Wählt man beispielsweise im Mittel ein STOP-Ereignis je t_{max} ($\mu = 1$), so treten bei fast 36% aller TAC Durchlaufzeiten t_{max} zwei oder mehr Pulse auf, die die gesuchte Abklingkurve verfälschen. Um nur bei ein Prozent aller Durchlaufzeiten Mehrfachereignisse zu erhalten, muss $p_o(\mu) + p_1(\mu) = (1 + \mu)e^{-\mu} > .99$ sein. Diese Gleichung läßt sich näherungsweise nach μ auflösen und man erhält als erforderlichen Mittelwert etwa 0.02, d.h. wenn im Mittel nur zwei Prozent aller Zeitfenster t_{max} (und damit aller Anregungspulse) zur Registrierung eines STOP-Photons führen, ist die Wahrscheinlichkeit, zwei oder mehr Photonen in einem Zeitfenster t_{max} zu messen gerade 1‰, die Abklingkurve wird also nahezu nicht verzerrt.

3.3.3. Auswertung

Die mit der Apparatur nach Abschnitt 3.3.1 bzw. 3.3.2. erhaltenen Abklingkurven, d.h. die Kanalnummern und -inhalte wurden mit einer seriellen Schnittstelle (RS 232) an einen Kleinrechner 8032 von COMMODORE übertragen. Exponentielle Abklingkurven liefern in halblogarithmischer Darstellung eine Gerade, deren Steigung die Lebensdauer angibt; die Zeit, nach der die Emission auf 1/e ihres ur-

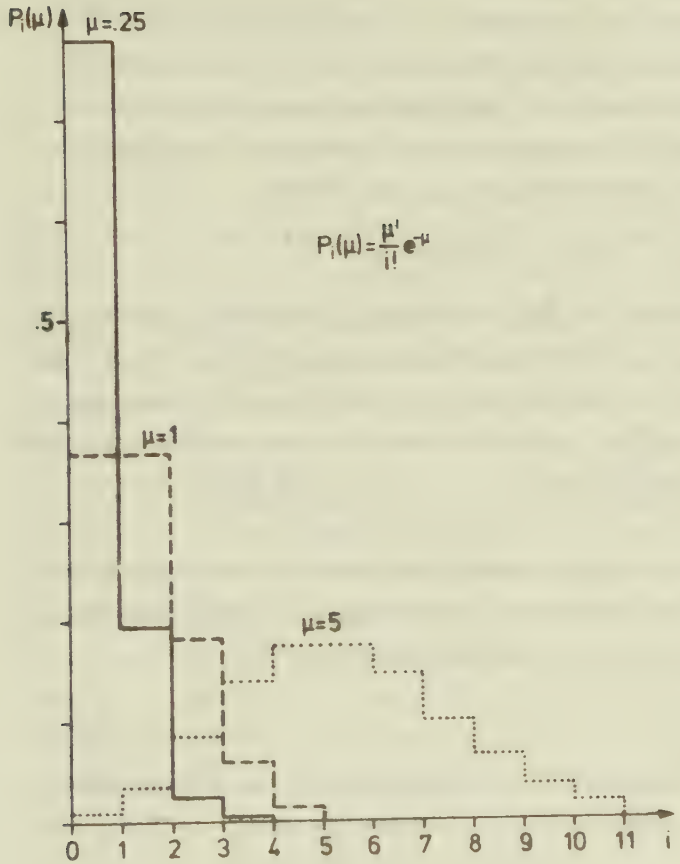


Abb. 18: Poisson-Verteilung für verschiedene Mittelwerte μ

sprünglichen Wertes abgefallen ist. Auf dem Kleinrechner wird eine lineare Regression in einem voreingestellten Kanalbereich (Zeitfenster) durchgeführt:

Ist N die Anzahl der Datenpunkte (Kanalanzahl im Zeitfenster), x_i bzw. y_i i=1,2,...,N die Kanalnummer ($x_i \cdot dw = t_i$, Zeit nach der Anregung mit dw als dwell time) bzw. der Logarithmus des i-ten Kanalinhaltes (Log. der gemessenen Intensität zur Zeit t_i), erhält man für die Varianzen des x- und y-Feldes:

$$\sigma_x^2 = \frac{\sum x_i^2}{N} - \bar{x}^2 \quad \text{und } \sigma_y^2 \text{ entsprechend} \tag{95}$$

mit dem Mittelwert $\bar{x} = \sum x_i / N$, die Summationen laufen von eins bis N. Gesucht ist eine Gleichung $Y = m X + b$ ($\ln(I) = -t/\tau + \ln(I_0)$ aus $I = I_0 \exp(-t/\tau)$). m und b werden bestimmt, indem die Summe der Fehlerquadrate $\sum(\bar{y} - y_i)^2$ minimisiert wird. Man erhält m und b zu:

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i / N}{(N-1)\,\sigma_x^2} \quad \text{und} \quad b = \frac{\sum y_i - m \sum x_i}{N} \tag{96}$$

Der Korrelationskoeffizient r^2, eine Zahl aus dem Intervall (0,1), ist ein Maß für die Güte der Anpassung, für r^2 gegen eins liegen alle Datenpunkte auf der Geraden $Y = m X + b$:

$$r^2 = m^2 \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} \tag{97}$$

In Abschnitt 4. angegebene Lebensdauern sind aus Anpassungen mit $r^2 > .99$ bestimmt (N ist stets größer als zehn).

3.4. Fluktuationsmessungen

3.4.1. Time-gate Methode

In der Anordnung nach Abb. 15 wird die gepulste Lichtquelle durch eine kontinuierliche Anregung ersetzt, z.B. eine Wolframlampe von OSRAM, einer Xenon-Bogenlampe von PRA oder einem Ar^+-Laser im cw-Betrieb von SPECTRA PHYSICS. Die Elektronik ist wie bei MCS-Lebensdauermessungen eingesetzt (Abb. 16, das Triggersignal entfällt) Die dwell time (Verweilzeit je Kanal, Zeitfenster oder time-gate Δt_g) beträgt 10 µs; der Vielkanaler registriert die je 10 µs auftretenden Impulse und zählt sie in den aktuellen Kanal. Nach einem Durchlauf (sweep) wird das Spektrum an den Rechner übergeben und eine andere Wellenlänge angefahren. Wegen der relativ großen Übertragungszeiten liegen die effektiven Meßraten einschließlich Abspeicherung bei etwa 75 Zeitfenstern je Sekunde. Der Rechner bildet die relativen Häufigkeiten f_i, daß in s Zeitfenstern i Photonen registriert wurden, der Mittelwert μ ist die Gesamtzahl aller registrierten Pulse dividiert durch die Anzahl s der Zeitfenster. p_i (statt $p_i(\mu)$, Gl.(86)) sind die entsprechenden Poisson Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von i Ereignissen in einem Zeitfenster bei einem Mittelwert μ (Gl.(86)). Dann wird ein Ausdruck $p[f]$ für die Abweichung der registrierten "Photonenverteilung" von der Poisson-Statistik berechnet[35,36]:

$$p[f] = \exp\left(-\sum_i f_i \cdot \ln\left(\frac{f_i}{p_i}\right)\right) \qquad (98)$$

i läuft von null bis i_{max}, der Maximalzahl in Δt_g registrierten Pulse in einem der s Zeitfenster ($f_i = 0$ für $i > i_{max}$). Ist $f_i = p_i$ für $i=1,2,\ldots,i_{max}$, d.h. ist die gemessene Verteilung gleich der

Poisson-Verteilung, ergibt sich: $p\left[f\right] = 1$.

Dies Verfahren wird bei verschiedenen Wellenlängen der zu untersuchenden Strahlung durchgeführt und zur Bestimmung von Mittelwerten von $p\left[f\right]$ und Fehlerbalken wiederholt (s. Anhang 6.2.).

3.4.2. Time-difference Methode

Der Aufbau erfolgt wie in 3.4.1. (Abb. 15), die Auswertung geschieht wie beim TCSP-Zählverfahren (vgl. 3.3.2., speziell Abb. 17). Die Impulse gelangen vom Diskriminator zuerst auf den STOP-Eingang und erst danach mit einer geringen Verzögerung (typisch wenige ns) auf den START-Eingang des TAC, Abb. 19 zeigt den Zeitlaufplan. Gemessen wurden die zeitlichen Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Signalen (Photonen). Der TAC wird von einem Puls gestartet, der nächste Impuls liefert den STOP, die Zeitspanne zwischen START und STOP wird wie beim TCSP-Verfahren im Vielkanaler in der Betriebsart PHA abgelegt. Hat der TAC die maximal mögliche Ausgangsspannung erreicht, ohne daß ein STOP erfolgte, wird ein sog. "overrange" (Zeitüberschreitung) ausgegeben. Bedingt durch die nötige, kleine Totzeit zwischen START und STOP, die verhindert, daß ein Ereignis sowohl START als auch STOP liefert, ist im günstigsten Fall die Zahl der gemessenen Abstände zwischen photon counts gleich der halben Gesamtzahl der Ereignisse, vgl. Abb. 19. Nach jedem Durchlauf durch den TAC wird jedoch für das Zurücksetzen der Elektronik eine sog. reset time von insgesamt ca. 7.5 µs benötigt, in dieser Zeit wird kein START angenommen. Die Zahl der counts, die in diese Totzeit fallen, hängt stark vom Mittelwert $\langle I \rangle$ ab, vgl. Abb. 18; aus $\langle I \rangle$ von typisch $1.5 \cdot 10^5$ cts/s erhält man 1.1 je 7.5 µs;

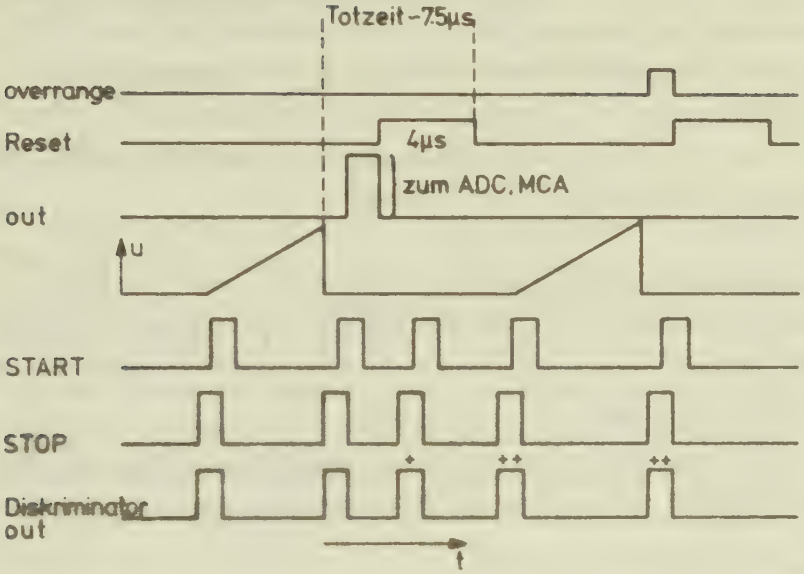


Abb. 19: Zeitlaufplan am TAC, schematisch

+Puls geht verloren wegen Totzeit nach TAC-Durchlauf

++Pulse gehen verloren wegen Zeitüberschreitung am TAC

während einer Totzeit, d.h. nach zwei gemessenen counts, erfolgt im Mittel ein Ereignis, das nicht ausgewertet werden kann. Drei registrierte Impulse führen im Mittel zu einem abgespeicherten Zeitintervall t, vgl. Anhang 6.2. Diese Messungen werden analog zu 3.4.1. bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt und für eine Fehlerrechnung bis zu 32 mal wiederholt.

Als Ergebnis erhält man gemessene Häufigkeitsverteilungen von "Photonenabständen" F(t) für den Abstand t zwischen zwei Ereignissen. Zur weiteren Auswertung lassen sich verschiedene Methoden anwenden:

1) Integration über t:
Integriert man F(t) von Null bis Δt, erhält man die Zahl der "Photonenpaare", die einen Abstand von maximal Δt haben:

$$C(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} F(t)\,dt \qquad (99)$$

Trägt man diese Werte gegen die Wellenlänge der gemessenen Strahlung auf, erhält man ein sog. $C(\Delta t)$-Spektrum. Für Δt gegen ∞ sollte die Auftragung in das gewöhnliche, nicht zeitaufgelöste Emissionsspektrum übergehen (abzüglich der Verluste durch Totzeiten). Für Δt kleiner als in Abschn. 2.6.4. abgeschätzt, sollten in der spektralen Verteilung von $C(\Delta t)$ Abweichungen vom Mittelwertspektrum $\langle I \rangle$ auftreten.

2) Auswertung der gemessenen Verteilungen F(t):
Die Verteilungen F(t) sind in sehr guter Näherung exponentiell, d.h. ln F(t) gegen t läßt sich mit dem in Abschn. 3.3.3. angegebenen Verfahren (lineare Regression) durch eine Gerade $F = mt + B$ anpassen, die Korrelationskoeffizienten r^2 sind dabei stets $> .999$. Trägt man den Achsenabschnitt bzw. die Steigung gegen die Wellenlänge auf, erhält man m- bzw. b-Spektren, s. Abschn. 4.(b statt B aus Normierung).

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1. Lebensdauern

4.1.1. Mehrkomponentige Abklingzeiten

Die Lumineszenz der Se(IV)- bzw. Te(IV)-Komplexe erfolgt bei Temperaturen oberhalb 4.2 K mit mehreren Abklingzeiten: eine kurze, nur wenig temperaturabhängige Lebensdauer in der Größenordnung des Blitzlampenpulses (ca. 1 ns) und eine um sieben Größenordnungen längere Abklingzeit, die sich mit wachsender Temperatur auf wenige µs verkürzt; s. Abb. 20 und 21. Trägt man $1/\tau$ logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur auf, läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer in drei Bereiche einteilen. Unterhalb von ca. 18 K (Se(IV): 30 K) wächst die Rate $k' = 1/\tau$ nur geringfügig mit T, in diesem Bereich I ist eine Anpassung an ein Arrhenius-Gesetz $k' = k_1 \exp(-\Delta E_1/kT)$ möglich mit $r^2 > .97$, vgl. 3.3.3. mit Werten für k_1 und ΔE_1, die in Tab. 7 angegeben sind. Im sich anschließenden Bereich II bis ca. 200 K (Se(IV): 45 K) ist die Intensität etwa konstant, die Lebensdauer nimmt stärker als im Bereich I mit wachsendem T ab, $k_- = 3k_+ \exp(-\Delta E/kT)$ ist die dominierende temperaturabhängige Größe, s. Tab. 7 und Abschn. 4.1.2.. In Bereich III nimmt τ noch rascher mit größer werdender Temperatur ab und die Lumineszenz wird zunehmend gelöscht. Für $T \lesssim 2$ K werden nur einkomponentige Abklingkurven beobachtet. Eine schwache Emission mit der langen "Tieftemperaturlebensdauer" tritt bei allen Verbindungen auf, ihre Intensität und Abklingkonstante sind auch im Bereich II nahezu konstant. Abb. 22 zeigt schematisch die gefundenen Abklingzeiten.

Abb. 20: Temperaturabhängigkeit der langen Lebensdauer von Cs_2SeCl_6

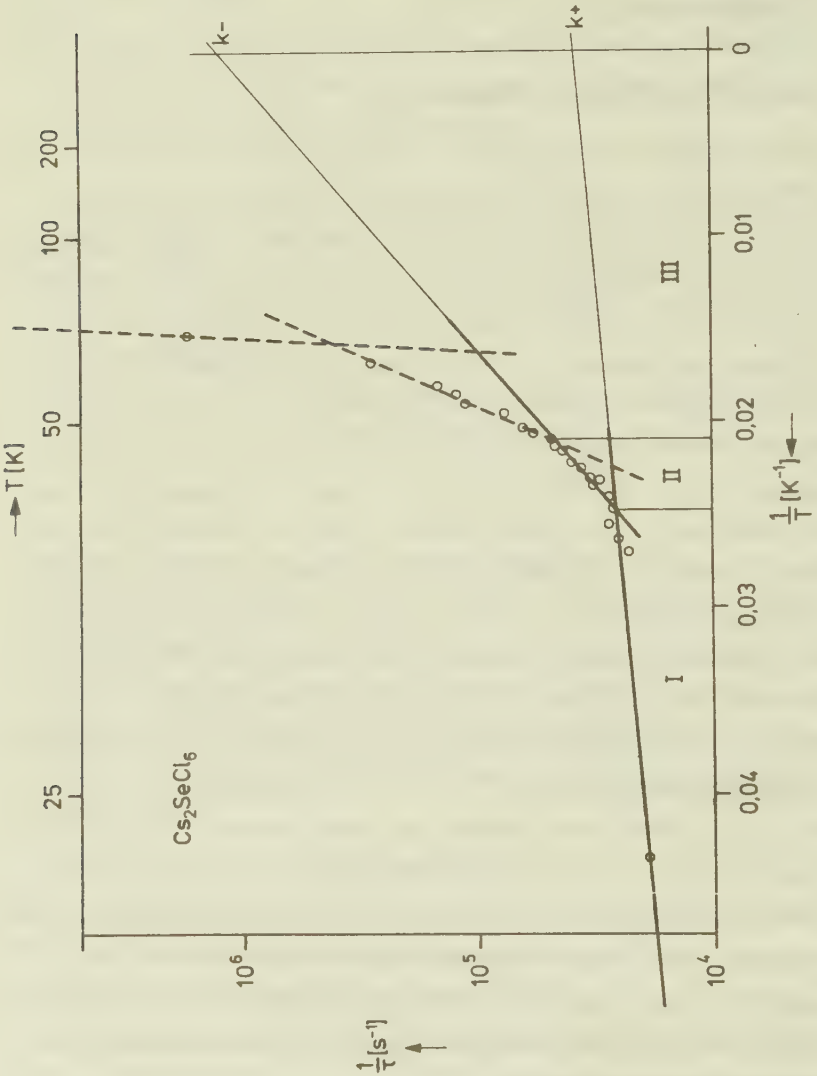


Abb. 21: wie Abb. 20, für Cs_2TeBr_6

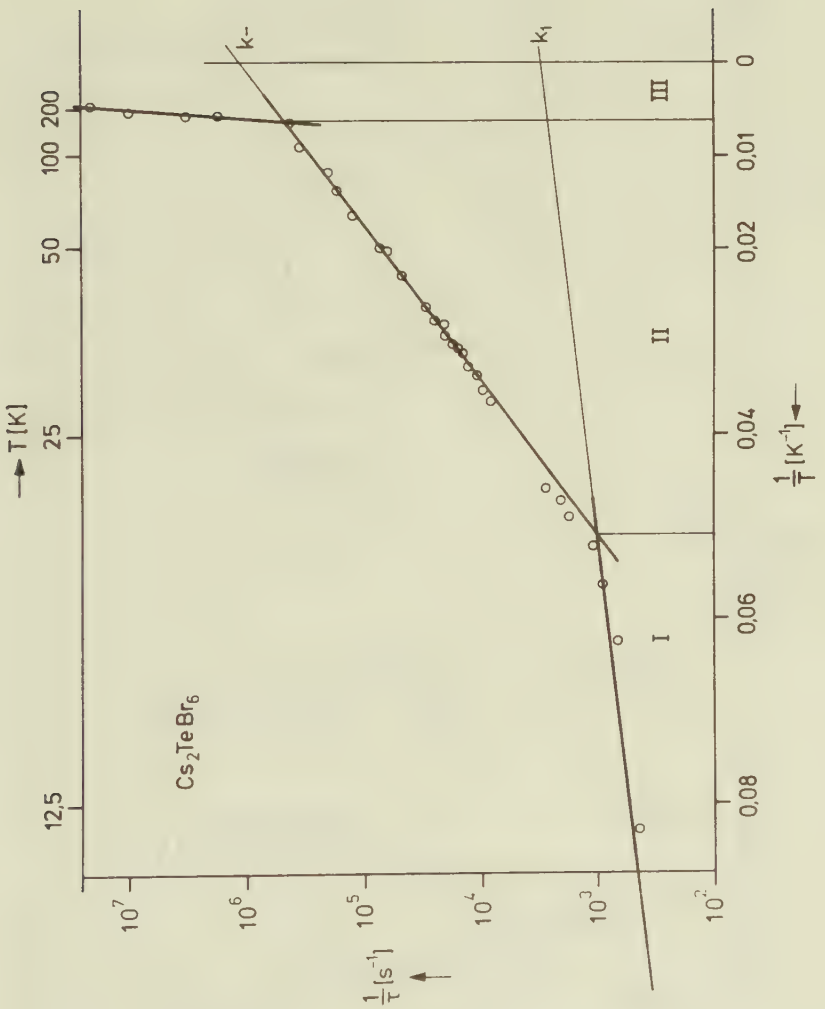
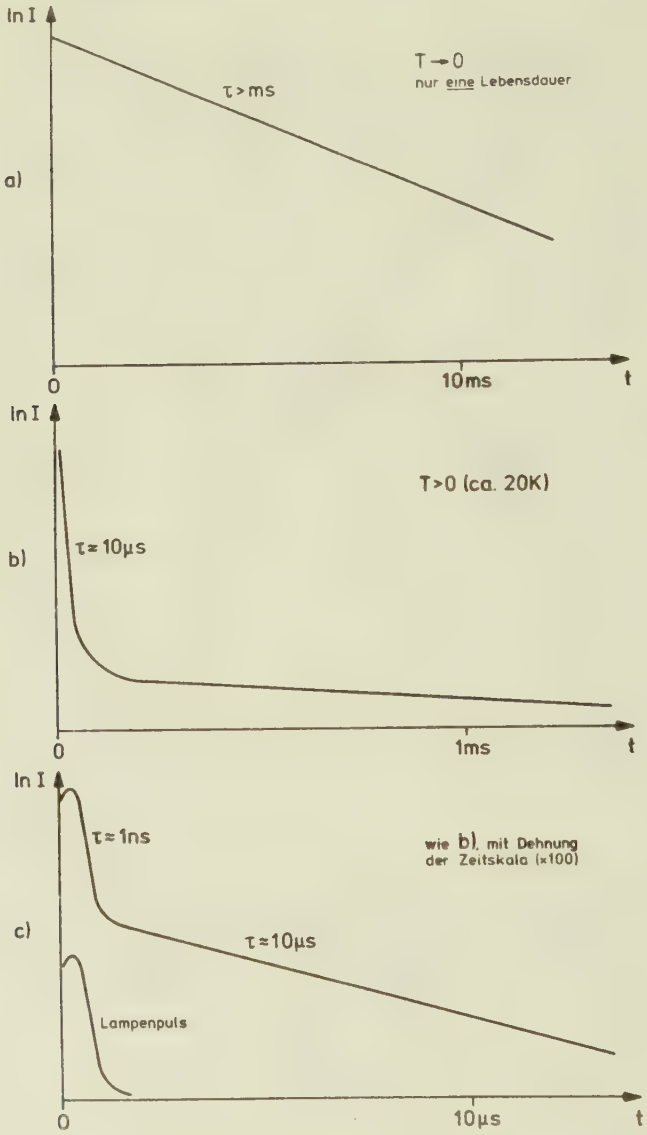


Abb. 22: Lumineszenzabklingkurven bei Se(IV)- und Te(IV)- Komplexen, schematisch.



Tab. 7: Raten und Energieabstände aus Lebensdauermessungen $\tau(T)$ und Tieftemperaturspektren

	$[SeCl_6]^{2-}$	$[TeBr_6]^{2-}$	$[TeCl_6]^{2-}$	$[TeBr_6]^{2-}$ 31
$1/\tau\ (T \to 0)/s^{-1}$	50	330	200	450 $(1/\tau_1 = k_1')$
k_1/s^{-1}	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	10^3	
$\Delta E_1/cm^{-1}$	12 ± 2	14 ± 4	16 ± 9	
$3\ k_+/s^{-1}$	$1.3 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^5$	
$\Delta E/cm^{-1}$	110 ± 10	96 ± 3	95 ± 3	(s.Text)
k_4/s^{-1}	ca.10^9	ca.10^9	ca.10^9	$1.9 \cdot 10^6$
k_3/s^{-1}	s.Text	$2 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{10}$	
$\Delta E_3/cm^{-1} 10^3$	s.Text	$1.3 \pm .2$	$1.7 \pm .2$	

aus Tieftemperaturspektren

$\Delta E/cm^{-1}$	105 ± 5

Wie in Abschn. 2.5.1. dargestellt, erfolgt die Emission für $T \longrightarrow 0$ nur aus Γ_1^-. Man beobachtet nur eine lange Abklingkonstante (k_1 in Tab. 7). Wird bei höherer Temperatur (noch Bereich I) über k_- auch das obere Niveau besetzt, d.h. $\Gamma_4(^3T_{1u})$, klingt die Lumineszenzintensität biexponentiell mit der Zeit ab. Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer ist durch die von k_1 gegeben, da der Einfluß von k_- erst im Bereich II wirksam wird, wie man in den Abb. 20 und 21 aus der Extrapolation der Geraden aus Bereich II in I entnimmt: in Bereich I ist k_- vernachlässigbar gegen k_1. Der Übergang $\Gamma_1^- \longrightarrow \Gamma_1^+$ ist im Rahmen des hier benutzten Modells streng verboten, k_1 ist erwartungsgemäß sehr klein ($\approx 10^2\ s^{-1}$ gegen typisch $10^8\ s^{-1}$ für Raten dipolerlaubter Übergänge) und läßt sich über intramolekulare Wechselwirkungen mit vibronischen Kopplungsgliedern höherer Ordnung erklären (vgl. Abschn. 2.2.2.). Auch eine Erweiterung durch die Berücksichtigung intermolekularer Moden liefert eine endliche Rate k_1: Aus zeitaufgelösten Spektren an Bi^{3+} ($6s^2$), dotiert in kubischen Kristallen fanden Hughes et al.[46], Ellervee[47], Yamashita et al.[48,49] eine promoting mode der Rasse t_{1g}, die den Übergang $\Gamma_1^- \longrightarrow \Gamma_1^+$ vibronisch erlaubt macht. Sie ordnen dieser Mode einer "rotierenden Schwingung" (rotational vibration) des gesamten Oktaeders relativ zum Kristall zu. Bei den Se(IV)- und Te(IV)-Komplexen ließ sich keine promoting mode in der Emission auflösen (s.4.1.2.), so daß das Experiment keine weiteren Schlüsse zuläßt, die zu einem endlichen k_1 führen.

Die Temperaturabhängigkeit von k_1 läßt sich in Erweiterung zu Abschn. 2.4.3. auf vibronische Kopplung erster Ordnung mit intermolekularen Moden oder höherer Ordnung mit intramolekularen Moden

zurückführen. Dang et al.[50] analysierten die Temperaturabhängigkeit sowohl der langsamen als auch der schnellen Komponente der Abklingkurve von KBr:Ga^+ und fanden, daß die Emission nach Anregung in die A-Bande aus einem zweifach entarteten Term kommt; ca. drei cm^{-1} (ΔE_1 aus der Anpassung an ein Arrhenius Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der "langsamen" Emission) liegt ein nichtentarteter metastabiler Zustand. Theoretisch erwartet man diese Aufspaltung des Γ_4^-, wenn man gemischt quadratische Glieder der vibronischen Kopplung mitnimmt[18,51]. Diese Erweiterung läßt sich für die Se- und Te-Verbindungen vornehmen, und es ergibt sich:

1) Das Drei-Niveau Schema nach Abb. 11 ist um ein weiteres Niveau zwischen Γ_1^- und Γ_4^- zu erweitern; der zugehörige Zustand ist metastabil.

2) Für die langsame Komponente τ_1 der Abklingkurve gilt nur noch für $T < 10$ K: $1/\tau_1 = k_1$, wobei k_1 die Rate für den Übergang $\Gamma_1^- \rightarrow \Gamma_1^+$ bezeichnet (Abb. 11).

3) Für $T \gtrsim 10$ K ist $1/\tau_1$ durch thermische Besetzung des oberen Folgeterms von Γ_4^- aus dem dicht darunter liegenden Term bestimmt. Der Abstand ΔE_1 ist in Tab. 7 angegeben.

4) Aus dem metastabilen Zustand (nicht Γ_1^-) erfolgt eine schwache Emission mit langer Lebensdauer, s. 4.2.1., vorletzter Absatz.

Die Entartungsgrade der Folgeterme von Γ_4^- wurden bei Dang et al.[50] parametrisch aus der Temperaturabhängigkeit der schnellen Komponente der Emission bestimmt, beide Abklingkonstanten unterscheiden sich bei KBr:Ga^+ um weniger als zwei Größenordnungen. Für Se- und Te-Komplexe beträgt das Verhältnis bis zu sieben Größenordnungen

(Tab. 7); die langlebige Emission überdeckt bei Messungen nach dem TOSP-Verfahren die kurze Komponente, so daß die Temperaturabhängigkeit der schnellen Komponente nicht genügend genau gemessen werden konnte.

Zu der Rate k_1 läßt sich zusammenfassend sagen, daß im Rahmen der hier gemachten Näherungen der entsprechende Übergang $\Gamma_1^- \longrightarrow \Gamma_1^+$ stark verboten ist. Das verwendete Modell läßt sich durch die Berücksichtigung inter- bzw. intramolekularer Wechselwirkungen verfeinern, wobei die durchgeführten Experimente keine der angegebenen Erweiterungen unterstützen.

Blasse et al.[31] haben Lebensdauern von $[TeBr_6]^{2-}$ untersucht. Während die Werte für ΔE im Bereich II und $1/\tau_1$ (vgl. Tab. 7) gut mit den Ergebnissen in der Literatur übereinstimmen, ist der dort gefundene Wert für τ_2 ($1/k_4$ in dieser Arbeit) um fast drei Größenordnungen größer als in Tab. 7 angegeben. Die Diskrepanz läßt sich auf zweierlei Weise erklären:

1) Blasse et al. berichten nur von einer Abklingkonstanten, deren Temperaturabhängigkeit ΔE liefert. In dem zitierten Literaturhinweis[34] heißt es in Gl.(18.58) unter der Voraussetzung, daß $k_+, k_- \gg k_1, k_4$ (Notation dieser Arbeit) und der Annahme, daß $\Delta E \gg kT$: $1/\tau_{meas} = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 \exp(-\Delta E/kT)$ oder $k_{meas} = k_1' + k_2 \exp(-\Delta E/kT)$. Im Temperaturbereich II ist $k_1' \ll k_2$, ein Vergleich mit Abb. 21 zeigt, daß k_2 bei Blasse dem $k_- = 3k_+$ dieser Arbeit entspricht (vgl. Tab. 7) und nicht der Übergangsrate k_4 aus dem höher liegenden Zustand Γ_4^-. Die Voraussetzung $k_+, k_- \gg k_4$ ist für $[TeBr_6]^{2-}$ nicht gegeben und somit Gl.(18.58)[34] nur bedingt gültig.

2) Die unterschiedliche Zuordnung der Rate k_+ bzw. k_2 vor dem Exponentialfaktor läßt sich auch mit Hilfe der Abb. 22 erklären: Hat man bei $T \longrightarrow 0$ eine monoexponentielle Abklingkurve nach Abb. 22a gemessen und bei $10\ K < T < 20\ K$ eine Kurve wie in Abb. 22 b/c schematisch gezeichnet und berücksichtigt nicht die kurze Abklingzeit (ca. 10^{-9}s gegen 10^{-2}s der längsten Komponente), dann wird die temperaturabhängige Rate dem Übergang $\Gamma_4^- \longrightarrow \Gamma_1^+$ zugeordnet, da ja weiterhin eine langsame Komponente im Spektrum vorhanden ist.

Das Auftreten zweier Abklingkonstanten (im ms- bzw. ns-Bereich ist typisch für s^2-Systeme; in Tab. 8 sind einige Werte aus der Literatur zusammengestellt. Die langlebige, wenig intensive und kaum temperaturabhängige Emission in Bereich II ist nicht im Rahmen des Drei-Niveau Schemas zu erklären, wie zeitaufgelöste Tieftemperaturmessungen bestätigen (s. 4.2.1.).

Tab. 8: Abklingkonstanten der Emission einiger s^2-Verbindungen

Verb.:	SrO:Pb^{2+}	SrS:Bi^{3+}	CaO:Bi^{3+}	KJ:Tl^+	KCl:Tl^+
τ_1/ms:	3.5	4.1	3.8	3	2
τ_2/ns:	18	10	2	ca.10	ca.10
Quelle:	52	49	46	8	8

4.1.2. Energetischer Abstand zwischen Γ_4^- und Γ_1^-

Im Bereich II erhält man durch lineare Regression (vgl. 3.3.3.) mit $X = 1/T$ und $Y = \ln(1/\tau)$ unmittelbar k_+ und ΔE wie in Tab. 7 angegeben mit Korrelationskoeffizienten $r^2 > .99$ (.96 für Se(IV)). Fehler bei der Bestimmung von k_+ z.B. durch Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von k_1 machen sich erst in der dritten (Se: zweiten) Stelle bemerkbar, wie man aus der Verlängerung der Geraden in Bereich I der Abb. 20 und 21 auf den Achsenabschnitt bei $1/T = 0$ entnimmt. Der Fehler für k_+, der sich durch den von eins abweichenden Wert für r^2 aus den Varianzen des Y-Feldes ergibt[53], ist deutlich größer. Verglichen mit den üblichen Raten zwischen Niveaus, die nur einen Abstand von wenigen zehn cm^{-1} haben, ist k_+ sehr klein. Im Rahmen der hier gemachten Voraussetzungen ist $k_+ = 0$ (s.2.4.2.); die experimentell gefundenen kleinen Werte geben wie schon bei k_1 Hinweise auf die Anwendbarkeit des hier benutzten Modells. Das Auftreten von k_+ läßt sich (ebenfalls wie bei k_1) durch Erweiterung der Theorie aus Kapitel zwei auf intermolekulare Moden oder auf Zwei-Phononenprozesse zurückführen. In der Literatur wird bei der Behandlung von Drei-Niveau Systemen häufig die Näherung $k_+ \gg k_4$ gemacht[34,46,52], die für Se- und Te-Verbindungen nicht zulässig ist. Kamishina et al.[21] untersuchten die Lumineszenz von $KJ:Sn^{2+}$ und erhalten wie in dieser Arbeit den gesuchten Abstand der Niveaus aus der Temperaturabhängigkeit der langsamen Komponente der Emission, dort wurde die Näherung $k_+ \gg k_4$ nicht gemacht.

Die Temperaturgrenzen des Bereiches II ergeben sich aus den Abb. 20 und 21, zu tiefen Temperaturen treten Abweichungen von der erwarteten Geraden auf, wenn der Einfluß von k_1 den von k_- über-

Abb. 23: Emissionsspektrum von Cs_2SeCl_6 bei T = 2 K und T = 10 K

trifft, zu hohen Temperaturen ergibt sich ein deutlicher Knick in Abb. 21. In dem dort beginnenden Bereich III nimmt die Intensität rasch ab, eine Auswertung wie in II liefert ein Arrhenius-Gesetz $k = k_3 \exp(-\Delta E_3/kT)$ mit Werten nach Tab. 7. Beim $[SeCl_6]^{2-}$ ist die Intensitätsabnahme mit wachsender Temperatur so stark, daß sich je nach Festlegung der Grenze von Bereich II zu III leicht unterschiedliche Werte für ΔE und ΔE_3 ergeben, auch lassen sich bei einem Ansatz $k = k_3 \exp(-\Delta E_3/kT) + k_3' \exp(-\Delta E_3'/kT)$ zwei Aktivierungsenergien mit zugehörigen Raten angeben. Diese Unsicherheit spiegelt sich im größeren Fehler von ΔE im Vergleich zu den Te-Verbindungen wieder. Im Bereich III löschen strahlungslose Raten die Probenlumineszenz; beim $[SeCl_6]^{2-}$ ist der Bereich II verhältnismäßig klein, k_- dominiert die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer nur in einem schmalen Intervall von $40\ K \lesssim T \lesssim 50\ K$.

4.2. Tieftemperaturspektren

4.2.1. Schwingungsfeinstruktur

Das 10 K Emissionsspektrum zeigt eine gut aufgelöste lange Progression (fast 30 Quanten) der Jahn-Teller aktiven e_g Oktaederschwingung, s. Abb. 23 bzw. Wernicke et al.[15], so daß eine Abschätzung der Anharmonizitätskonstanten ω_1 durchführbar ist (vgl. Abschn. 2.4.1.4., erster Absatz). Man erhält folgende spektroskopischen Konstanten:

$\tilde{\nu}_{00} = 19140\ cm^{-1} \pm 20$ (s.Text)

$\omega_{eg} = 252.4\ cm^{-1} \pm 1.8$

$\omega_1 = 0.37\ cm^{-1} \pm 0.05$

aus einem least squares fit der Lagen der Bandenmaxima an ein

Polynom zweiten Grades: $y = ax^2 + bx + c$ bzw. $\tilde{\nu} = \omega_1 n^2 - \omega_{eg} n + \tilde{\nu}_{0\text{-}0}$ mit 26 aufgelösten vibronischen Banden. Die Anharmonizität im Grundzustand ist klein verglichen mit ω_{eg}, die das harmonische Potential beschreibt. Unter der Annahme, daß im angeregten Zustand die Anharmonizität von der gleichen Größenordnung ist, unterstützt das Experiment die Näherung in 2.2.1. und 2.2.2., harmonische Potentiale anzusetzen. ω_{eg} ist geringfügig größer als im Raman-Spektrum[16] (242 cm^{-1}). Die Anpassung der Feinstrukturmaxima an ein quadratisches Polynom ist nicht empfindlich für eine Bestimmung des 0-0 Überganges. Gibt man z.B. vor, daß die gemessene Bande mit der niedrigsten Quantenzahl zu $n = 4$ statt $n = 6$ wie bei den oben angegebenen Konstanten gehört, so erhält man für $\omega_{eg} = 250.9$ cm^{-1} $\pm$ 1.5 und für ω_1 wie im ersten Fall 0.37 cm^{-1} $\pm$ 0.05. In dieser Arbeit wurde die Messung des 10 K Spektrums von $[SeCl_6]^{2-}$ wiederholt (s. Wernicke et al.[15]) und auf der hochenergetischen Seite weitere acht Banden gemessen. Aus der Anpassung des Spektrums an die Parameter Δ und β ergab sich $n = 12$ für die Bande mit der höchsten Energie (der kleinsten Quantenzahl), das neue Spektrum zeigt Banden bis zu $n = 4$. Beim least squares fit wurden die ersten beiden gemessenen Banden nicht berücksichtigt, da ihre Lage nicht genau genug bestimmt werden konnten. Der Parameter für den 0-0 Übergang wurde aus dem Parameter Δ zurückgerechnet.

Es ließen sich keine Anzeichen für das Auftreten einer evtl. kürzeren Progression in der gruppentheoretisch möglichen Jahn-Teller aktiven t_{2g} Mode oder auch der totalsymmetrischen Schwingung finden. Die Anpassung des Spektrums an die Bandenprofilfunktion Gl.(33) in 2.4.2.2. mit den Parametern Δ und β für nur eine sog. accepting

mode der Rasse e_g führt dazu, daß im Maßstab der Abb. 23 zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum nicht unterschieden werden kann. Die e_g-Progression in der Feinstruktur der 10 K Lumineszenz zeigt, daß die Kopplungskonstante b (T x e-Kopplung) endlich ist, für ein endliches a bzw. c (T x t-Kopplung) findet sich kein Hinweis, ganz wie es die Berechnungen in Abschn. 2.4.1.2. für lokalisierte Elektronen ergeben haben.

Bei T = 10 K, also im Bereich I, ist in Abb. 20 die Lebensdauer der intensiven Emission eingezeichnet. Zusätzlich tritt eine bereits erwähnte, schwache, kaum temperaturabhängige langlebige Emission auf (s. Abb. 22b/c). Die spektrale Verteilung dieser Emission wurde zeitaufgelöst aufgenommen, indem nach der Anregung der Probe mit µs-Pulsen nur die Emission mit der langen Abklingkonstanten von ca. 20 ms registriert wurde. Als Ergebnis erhält man eine Bande, deren Maximum und Halbwertsbreite der gewöhnlichen 10 K Emission entspricht, jedoch völlig strukturlos ist. Diese Emission kommt nicht aus Γ_1^-, wie der folgende Abschnitt 4.2.2. zeigt. Sie ist nicht mit einem Drei-Niveau System zu erklären. Eine mögliche Erklärung könnten die schon in 4.1.1. erwähnten Untersuchungen von Dang et al.[50] geben: dort wurde eine Aufspaltung von Γ_4^- gefunden mit einem metastabilen Zustand dicht, d.h. wenige cm^{-1} unterhalb des emittierenden Zustandes, vgl. in 4.1.1. die Diskussion von $\frac{1}{\tau}(T)$.

Das Spektrum von $[ReBr_6]^{2-}$ ist bei 10 K nicht aufgelöst, bei Abkühlung auf 2 K jedoch tritt eine bisher unbekannte deutliche Struktur auf (Anhang 6.3.), die Progression in Quanten von 150 cm^{-1} wird der e_g-Schwingung des Oktaeders zugeordnet; Ramanmessungen[16]

liefern $\omega_{eg} = 151\ cm^{-1}$ im Vergleich zu $\omega_{a1g} = 175\ cm^{-1}$ und $\omega_{t2g} = 92\ cm^{-1}$.

4.2.2. Dynamischer JTE zweiter Ordnung im angeregten Zustand

Erniedrigt man bei Se-Komplexen die Probentemperatur auf 2 K, ist eine Verschiebung der Emission um ca. 105 cm^{-1} sichtbar; relative Maxima des 10 K Spektrums liegen etwa bei relativen Minima des 2 K Spektrums, s. Abb. 23. Dieses Ergebnis erhält man quantitativ sowohl für das Rb- als auch für Cs-Salz, was einen möglichen Phasenübergang als Ursache für die Verschiebung unwahrscheinlich macht. Daß die 2 K Emission aus Γ_1^- kommt, erscheint zunächst unrealistisch, da Potentialkurven zu einem nichtentarteten Zustand durch vibronische Kopplung erster Ordnung nur entlang Koordinaten der Rasse a_{1g} gegen die Grundzustandskurve verschoben sein können: Bezeichnet Ψ_1^0 aus (12) in 2.2.2. einen nichtentarteten Zustand, kann ein Matrixelement der Form (12) nur für i = 1 (a_{1g}) endlich sein. Die Progression erfolgt jedoch zweifellos in e_g Quanten, Abb. 23, die Ramanfrequenzen sind[16]: $\omega_{eg} = 242\ cm^{-1}$, $\omega_{a1g} = 278\ cm^{-1}$ und $\omega_{t2g} = 161\ cm^{-1}$. Es liegt eine Verschiebung der Potentialkurve des emittierenden Zustandes im $Q_2,Q_3(e_g)$-Raum vor, vgl. 2.2.2. Durch den sog. JTE zweiter Ordnung (2.3.2.) werden jedoch über die (endliche) Kopplungskonstante b Anteile des Γ_3^- in den Γ_1^- eingemischt, wie den entsprechenden Nichtdiagonalelementen der Störmatrix in Tab. 3 zu entnehmen ist. Abschn. 2.4.1. ist zu entnehmen, daß im Q_2,Q_3-Raum eine Verschiebung der Potentialkurve des Γ_1^- gegen die Kurve des Grundzustandes auftritt, die gerade so groß ist wie bei der Potentialkurve zu Γ_4^- (vgl. Abb. 4a,b). Die spektrale Verteilung der Emission aus Γ_1^- sollte demnach der aus Γ_4^- gleichen,

lediglich um ΔE, den Abstand beider Niveaus verschoben. Dies ist für die 2 K und die 10 K Emission von $[SeCl_6]^{2-}$ der Fall, der Abstand ΔE wird durch Lebensdauermessungen bestätigt (Tab. 7). Die Betrachtungen in Abschn. 2.4.1.5. ergeben, daß die 2 K und 10 K Emission von $[SeCl_6]^{2-}$ ein Beispiel für das Auftreten des dynamischen Jahn-Teller Effektes zweiter Ordnung im angeregten Zustand darstellen.

$[TeCl_6]^{2-}$ zeigt bei 10 K andeutungsweise eine Schwingungsstruktur[15], bei Abkühlung auf 2 K konnte keine Verschiebung der Emission nachgewiesen werden. $[TeBr_6]^{2-}$ zeigt bei 2 K eine deutliche Feinstruktur, die bei Temperaturerhöhung auf 10 K verschwindet, s. Abb. 1 in Anhang 6.3. Für Te-Komplexe sollten die Temperaturen, bei denen die Emission vorwiegend aus Γ_1^- kommt, niedriger als für $[SeCl_6]^{2-}$ sein, da ΔE aus Lebensdauermessungen für Te(IV) ca. 10% kleiner ist als für $[SeCl_6]^{2-}$ (Tab. 7), Γ_4^- also bei bestimmten Temperaturen bei Te(IV) stärker besetzt ist als bei Se(IV).

Lebensdauermessungen an Te(IV) bei 2 K zeigen nur eine Abklingkonstante im ms-Bereich, die in 2.5.1. abgeschätzt wurde als Emission aus Γ_1^-. Die Lösungen der Ratengleichungen (37) für die lange Abklingzeit lauten:

$$n_1(t) = a_{11} \cdot e^{r_4 t} \quad \text{und} \quad n_4(t) = (r_1 + a_{11})/k_+ \cdot a_{11} \cdot e^{r_4 t}$$

Beschränkt man sich auf Temperaturen, bei denen nur die langlebige Emission gemessen werden kann, ergibt sich ein einfacher Ausdruck für das Verhältnis $n_4(t)$ zu $n_1(t)$. Einsetzen der Raten aus Tab. 7 in die Gln.(39) bzw. (40) aus 2.5.1. ergibt für n_4/n_1 bei einer

Temperatur von 2 K etwa $6 \cdot 10^{-7}$: Die Intensität der Emissionen aus Γ_1^- bzw. Γ_4^-, die durch das Produkt von Übergangsrate und Besetzungszahl gegeben ist (Gl.(41)), ist von gleicher Größenordnung (k_1, k_4 in Tab. 7). Auch bei Beobachtung nur einer Abklingkonstanten r_4 bei Temperaturen unterhalb 10 K kann die Emission aus Γ_4^- die aus Γ_1^- durchaus überwiegen; dieser Fall liegt für $[TeBr_6]^{2-}$ vor. Genauere Angaben lassen sich wegen der ungenügenden Kenntnis der Rate k_4 nicht machen.

Da das 2 K $[TeBr_6]^{2-}$ Spektrum im Gegensatz zum 10 K Spektrum strukturiert ist, läßt sich dennoch vermuten, daß 2 K und 10 K Lumineszenz aus verschiedenen Zuständen vorliegt. Zeitaufgelöste Messungen zur Auflösung der Feinstruktur in Abschn. 4.3. zeigen jedoch, daß auch bei Temperaturen oberhalb 10 K eine Struktur auflösbar ist, die nicht gegen die Feinstruktur der 2 K Lumineszenz verschoben ist.

4.3. Auflösung der Feinstruktur mit zeitaufgelöster Spektroskopie

4.3.1. Messungen mit der time-gate Methode; Te(IV)

Das Verfahren, quasistationäre Lumineszenz mit der time-gate Methode zu untersuchen, ist vor kurzem von Dreismann[35,36] vorgeschlagen und auf organische Verbindungen in Lösung bei Raumtemperatur angewandt worden. In der 10 K Emission von $[TeBr_6]^{2-}$ wurden mit dieser Methode, aber einer anders aufgebauten Apparatur, Abweichungen von der Poisson-Statistik durch wiederholte Messungen der Photon counts in bestimmten, kleinen Zeitfenstern Δt_g untersucht; s. 3.4.1. und Anhang 6.2. Die Abb. 1 in 6.2. zeigt die

gefundenen Abweichungen $p[f]$ von der Poisson-Statistik. Die gesuchte Struktur ist andeutungsweise zu erkennen, obwohl im üblichen Lumineszenzspektrum keine Struktur vorhanden ist (s. auch 4.3.2.). Die Fehlerbalken ($\leq 0.018\%$) ließen sich durch Aufnahme größerer Datenmengen (längere Versuchsdauer) nicht verringern; neben Langzeitinstabilitäten in der Elektronik werden vor allem Schwankungen in der Lampenintensität im ms-Bereich (und darunter) für die auftretenden Fehlerbalken verantwortlich gemacht: die Voraussetzung eines stationären Experimentes ist nicht gegeben. Eine Änderung der scan-Zahl s, d.h. der Anzahl der Zeitfenster, die für die Bildung einer Häufigkeitsverteilung f_i verwendet wurden, führt im $p[f]$ Spektrum zu geringfügig anderen Ordinaten, größere scan-Zahlen liefern größere $p[f]$ Werte. Da die f_i für $s \longrightarrow \infty$ gegen die Poisson-Verteilung p_i streben, falls keine dynamischen Fluktuationen vorliegen, bewirken verschiedene endliche s-Zahlen unterschiedliche $p[f]$ Werte. Die angegebenen Ordinaten in Abb. 1 aus 6.2. sind daher nicht absolut zu nehmen, sondern es sind nur relative Vergleiche möglich: hat $p[f]$ ein relatives Maximum, ist die Abweichung von der Poisson-Statistik für Strahlung dieser Wellenlänge kleiner als bei relativen Minima im $p[f]$ Spektrum. In der Abb. 1 aus 6.2. ist $0.998 < p[f] < 0.999$ bei $s = 3072$ und einem Zeitfenster von 10 μs), die gemessenen Ereignisse genügen also recht gut der Poisson-Statistik. Die Leistungsfähigkeit der vorhandenen Apparatur ist durch verhältnismäßig langsame Zähler (ca. 100 kHz in der Betriebsart MCS, also etwa ein Ereignis je 10 μs, $\langle I \rangle \Delta t_g \approx 1$) und eine serielle Datenübertragung an den Kleinrechner (4800 baud) begrenzt. Ein Meßverfahren, das Daten vor allem schneller registriert und abzuspeichern gestattet, soll die mit der time-gate Methode erzielten Ergebnisse verbessern.

4.3.2. Messungen mit der time-difference Methode; Te(IV)

Das in 3.4.2. beschriebene Verfahren zur Messung der Abstände zwischen zwei Ereignissen wurde auf die 10 K Lumineszenz von $[TeBr_6]^{2-}$ angewandt. Abb. 2 in 6.3. zeigt die Summe aller gemessenen "Photonenpaare", die einen Abstand von höchstens Δt haben. Die Fehlerbalken in der Größenordnung der gezeichneten Symbole sind wesentlich kleiner als in 4.3.1., was auf größere Verarbeitungsgeschwindigkeit der counts zurückzuführen ist und somit die Meßzeit von mehreren Stunden für ein $p[f]$ Spektrum wie in Abb. 1 (6.2.) auf ca. 30 Minuten für ein Spektrum nach Abb. 2 (6.3.) verkürzt. Die Häufigkeitsverteilungen f_i aus 4.3.1. lassen sich grundsätzlich in Verteilungen f(t) für die zeitlichen Abstände von Ereignissen umrechnen[43]. Da die Bestimmung von f(t) ebenso wie die von $p[f]$ mit systematischen Fehlern behaftet ist (bei f(t) z.B. das sog. photon pile-up, vgl. 2.7.3 und s. 4.3.1.1.), wird auf eine Darstellung des komplizierten und umfangreichen Sachverhaltes verzichtet und lediglich davon ausgegangen, daß eine Feinstruktur im $p[f]$ Spektrum zu einer Feinstruktur im f(t) Spektrum führt und umgekehrt.

Abb. 2 in 6.3. zeigt deutlich, wie $c(\Delta t) = \int_0^t f(t)dt$ für kleine Δt die vermutete Struktur zeigt, die dann zu größeren Werten von Δt geringer wird und schließlich für $\Delta t \longrightarrow \infty$ verschwindet, ganz so, wie es für das Auftreten der dynamischen Fluktuationen erwartet wird. Wie schon bei den Messungen nach der time-gate Methode hängen die absoluten Angaben stark von experimentellen Parametern ab, besonders von der Anregungsintensität; Schwankungen der Lampe oder des Lasers wirken sich stark auf f(t) aus.

Die Genauigkeit, mit der das gewöhnliche Spektrum gemessen wurde, ist größer als die Strichdicke in Abb. 1 aus 6.3.: bei etwa $6 \cdot 10^5$ gezählten Photonen für einen Meßpunkt ist der Fehler kleiner als 0.2%, da der relative Fehler des Mittelwertes durch die reziproke Wurzel aus der Gesamtzahl aller Ereignisse gegeben ist. Eine evtl. im 10 K Spektrum vorhandene Struktur könnte demnach Amplituden von weniger als 0.2% der Gesamtintensität haben. Das $c(\Delta t)$ Spektrum nach Abb. 2 (6.3.) weist bei $\Delta t = 136$ ns (für dieses Spektrum gilt die Skala an der Ordinate) eine Struktur mit Amplituden von mehr als 2% auf. Dem berechneten relativen Fehler von ca. 0.4% (aus $0.7 \cdot 10^5$ Ereignissen) steht ein gemessener relativer Fehler (durch Mittelwertbildung über 32 Messungen) von 0.6% gegenüber, also wesentlich kleiner als die Amplituden der Struktur im $c(\Delta t)$ Spektrum.

Zu der Auswertung der Messungen nach der time-difference Methode mit Hilfe der $c(\Delta t)$-Spektren läßt sich festhalten:

1) $c(\Delta t)$-Spektren weisen für kleine Δt ($\lesssim 1$ µs (6.3.) eine Struktur auf, die für große Δt schwächer wird und schließlich verschwindet. Die Feinstruktur wird auf unterschiedliche statistische Eigenschaften der registrierten photon counts zurückgeführt.

2) Die gefundene Feinstruktur wird einer e_g-Progression der Oktaederschwingung zugeordnet. Die strukturierte Emission bei 2 K (d.h. das übliche Emissionsspektrum) ist nicht gegen die Struktur im $c(\Delta t)$-Spektrum verschoben; daher liegt bei 2 K keine Emission vorwiegend aus Γ_1^- vor (wie bei $[SeCl_6]^{2-}$), sondern sie erfolgt aus Γ_4^-.

3) Die charakteristischen Zeiten, in denen die "Abweichungen" von

der Poisson Statistik zu registrieren sind, also dynamische Fluktuationen auftreten, liegen den c(Δt)-Spektren zufolge etwa eine Größenordnung unter dem abgeschätzten Wert (vgl. 2.6.4.3., letzter Absatz).

4.3.2.1. Photon pile-up

Zusätzlich zu der Auswertung der f(t) Verteilungen nach Gl.(99) aus 3.4.2. (s.a. 6.3.) lassen sich genauere Angaben zur Statistik der photon counts machen, wenn man nicht von der Näherung $\langle I \rangle t_{max} \ll 1$ Gebrauch macht, wobei t_{max} die größte Zeit ist, die in der f(t)-Verteilung berücksichtigt ist (vgl. Gl.(91) und (92) aus 2.7.3.). Dividiert man die F(t) Verteilung durch die Gesamtzahl N_p aller registrierten Ereignisse (die Zahl der gemessenen Zeitabstände), so erhält man die auf eins normierte Verteilung f(t): $f(t) = F(t)/N_p$. Mit wachsender Zahl gemessener "Photonenpaare (typisch: $> 10^6$) geht f(t) gegen die Wahrscheinlichkeitsverteilung, ein Photon zur Zeit 0 und t zu registrieren, wobei $t = i\,T$ gilt mit i als Kanalzahl und T der Breite des kleinsten Zeitintervalles, das die Apparatur auflöst (typisch: 25 ns). Die beobachtete Verteilung f(iT) ist gegen die tatsächliche "flache" Verteilung (flat[44]) f'(iT) verzerrt (distorted[44]), wenn im Intervall (0,iT) mehr als ein (STOP-) Photon auf den Detektor trifft:

$$f(iT) = f'(iT)\left(1 - \sum_{j=1}^{i} p(jT)\right) \qquad (100)$$

wobei p(jT) die Wahrscheinlichkeit ist, ein Photon im Zeitintervall jT (d.h. im "j-ten Kanal") zu messen. Ist die Intensität $\langle I \rangle$ konstant und sind die gemessenen Ereignisse (Photonen) statistisch unabhängig, d.h. liegen keine dynamischen Fluktuationen vor, gilt für die p(jT) die Poisson-Statistik. Die Summe in Gl.(100)

läßt sich dann umschreiben:

$$\sum_{j=1}^{i} p(jT) = 1 - \exp(-\langle I\rangle \cdot iT) = \sum_{i=1}^{\infty} p_i(\mu) \; ; \; \mu = \langle I\rangle \cdot iT \qquad (101)$$

oder in Worten: Die Summe der Wahrscheinlichkeiten, ein Photon in den Intervallen jT, $1 \leq j \leq i$ zu messen ist gleich der Poisson-Wahrscheinlichkeit, ein oder mehrere Photonen im Intervall (0,iT) zu registrieren (vgl. Gl.(88) in 2.7.2., $\sum_i p_i(\mu) = 1$). $\langle I\rangle$ ist die mittlere Photonenzahl je Sekunde (Intensität), im Mittel werden in (0,iT) $\langle I\rangle \cdot iT = \mu$ Photonen gezählt. Einsetzen von Gl.(101) in (100) liefert dann den gesuchten Zusammenhang zwischen der gemessenen (normierten) Verteilung f(iT) und der tatsächlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung f'(iT):

$$f(iT) = f'(iT) \cdot \exp(-\langle I\rangle \cdot iT) \qquad (102)$$

Für $\langle I\rangle$ gegen Null geht f(iT) in f'(iT) über, vgl. Gl.(91) und (92) in 2.7.3.

Als wichtiges Ergebnis läßt sich festhalten: Sind die registrierten Ereignisse statistisch unabhängig, so sollte die Verteilung f(t) infolge des sog. photon pile-up (Verzerrung bzw. "Aufsteilung" der tatsächlichen Verteilung f'(t) exponentiell von der Zeit t, dem Abstand zwischen zwei Photonen abhängen. Die Intensität $\langle I\rangle$ der untersuchten Strahlung ist in der Steigung ("Abklingkonstanten") und dem "Achsenabschnitt" enthalten: f'(iT) ist "flach" (flat), aus der Normierungsbedingung für f(iT) bzw. f(t) findet man aus Gl. (102) durch Integration über t unmittelbar $\langle I\rangle$ als "Achsenabschnitt".

Neben dem Nachweis von Schwingungsfeinstruktur durch Messung und

Auswertung der f(t) Verteilungen sollen die gesuchten, von der Wellenlänge der untersuchten Strahlung abhängigen Abweichungen von der Poisson-Statistik indirekt nachgewiesen werden: Berechnung der Parameter m (Steigung) und b (Achsenabschnitt) des Logarithmus von f(t) läßt sich zeigen, daß f(t) zwar in sehr guter Näherung exponentiell mit t abfällt (= geringe Abweichung von der Poisson-Statistik, Gl.(102)), die Steigung m und der Achsenabschnitt b jedoch nicht durch die Intensität $\langle I \rangle$ gegeben sind.

Dazu wurde ein gewöhnliches Emissionsexperiment durchgeführt, d.h. mit der photon-counting Apparatur wurde ein Emissionsspektrum von $[TeBr_6]^{2-}$ bei $T < 10$ K ($\rangle$ 4.2 K, da Flow-Kryostat) und $T = 50$ bzw. 70 K im Bereich von 720 nm bis 736 nm aufgenommen. Das 50 K bzw. 70 K Spektrum ist strukturlos, genauer: Amplituden einer evtl. vorhandenen Struktur sind kleiner als 0.1% der Gesamtintensität. Bei $T < 10$ K zeigt bereits das übliche Spektrum Feinstruktur mit Amplituden von bis zu 5%. Zur gleichen Zeit, d.h. mit der zur Messung des $\langle I \rangle$ Spektrums verwendeten Ausgangssignale des Diskriminators wurden f(t) Verteilungen aufgenommen. Die Auswertung erfolgte dann durch Bildung von $c(\Delta t)$ (s. 6.3.) sowie durch Bestimmung von m und b aus dem Ansatz $f(t) = b \cdot \exp(-m\,t)$ nach dem Verfahren aus Abschn. 4.3.3. Die Werte für $c(\Delta t)$, m und b (bezogen auf das Maximum) bei den verschiedenen Wellenlängen sind in den Abb. 24 bis 26 angegeben. Den Spektren kann man entnehmen:

1) Die Feinstruktur im $c(\Delta t)$- Spektrum bei $T = 50$ bzw. 70 K ist nur schwach ausgeprägt; die Fehlerbalken liegen bei 0.5% bedingt durch die relativ kleine Gesamtzahl der im Intervall $(0, \Delta t)$ registrierten "Photonenpaare".

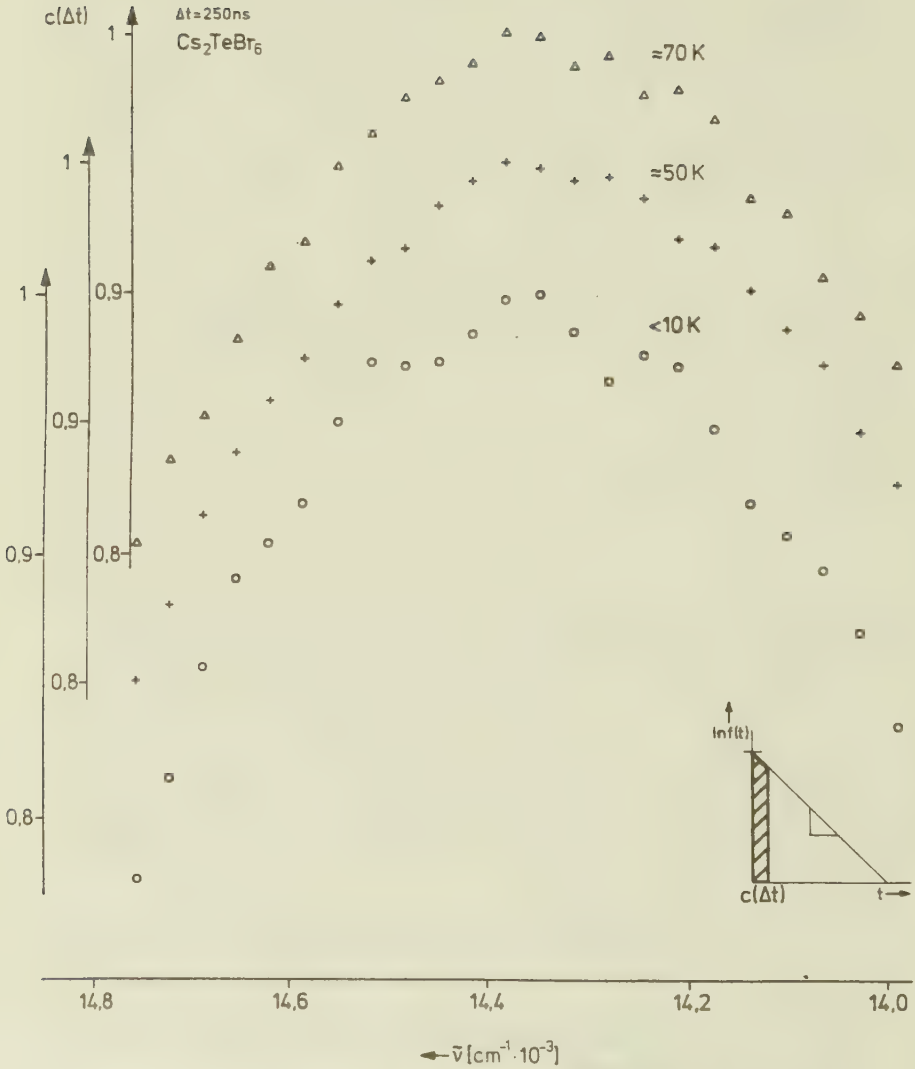


Abb. 24: c(Δt)-Spektren von Cs_2TeBr_6 bei T = 70,50 und 10 K.
Δt = 250 ns, s. Text

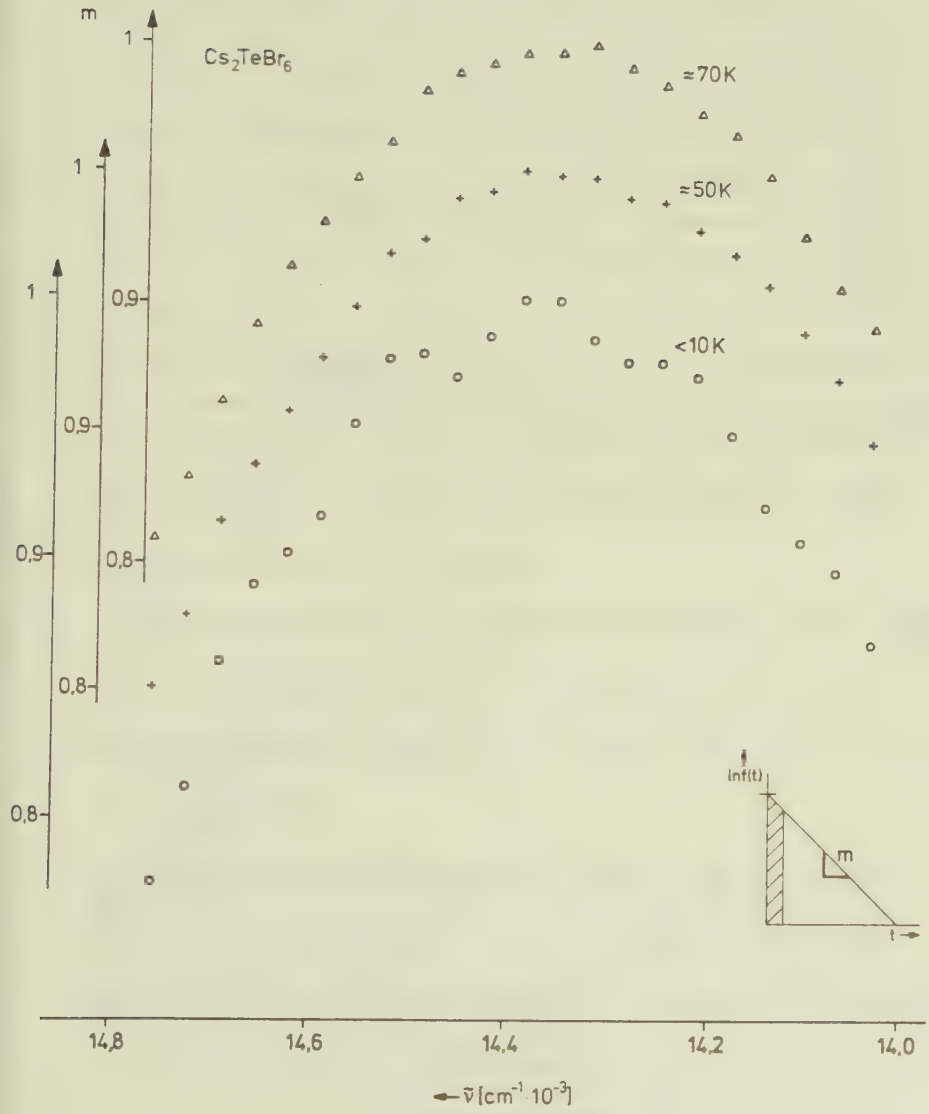


Abb. 25: wie Abb. 24, jedoch m-Spektren

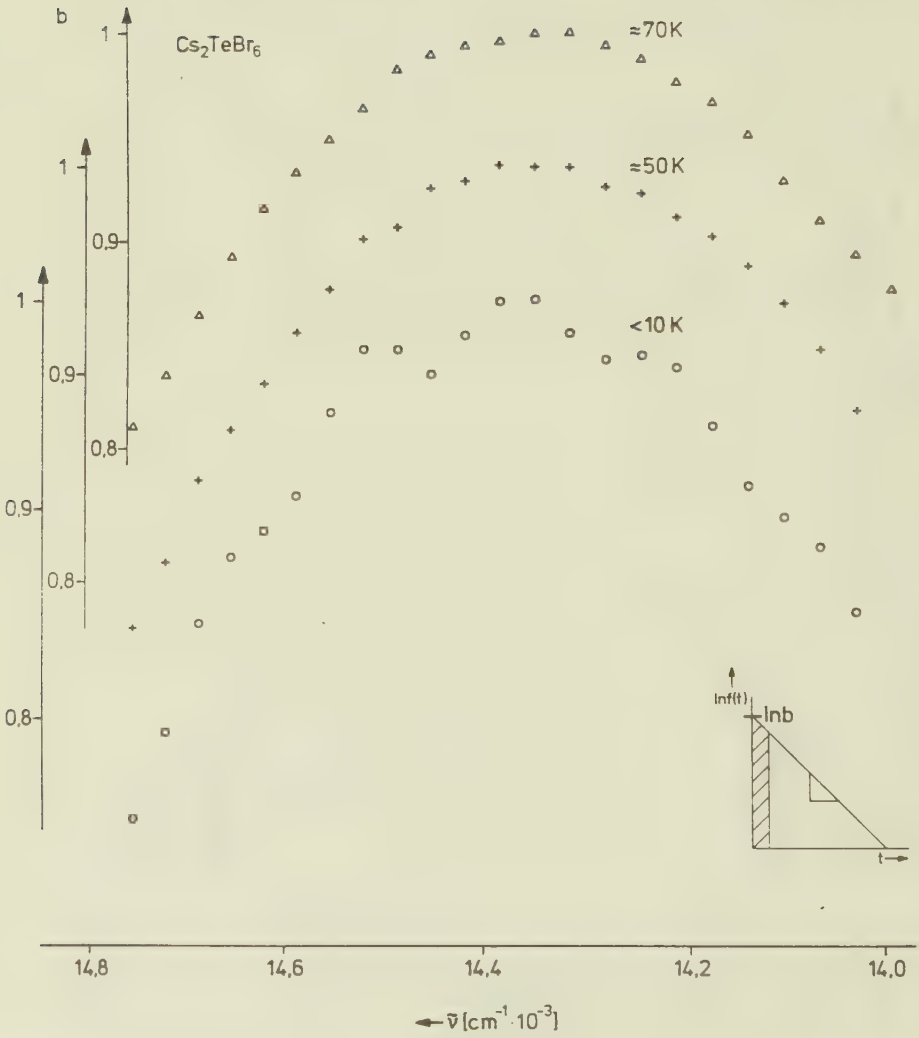


Abb. 26: wie Abb. 24, jedoch b-Spektren

2) Diese Schwankungen treten bei der Auftragung von m bzw. b gegen die Wellenlänge nicht auf. Für einen m- bzw. b-Wert wurde die gesamte Verteilung mit mehr als 10^6 Ereignissen herangezogen, so daß statistische Schwankungen nicht ins Gewicht fallen ($r^2 > .999$).

Die Struktur bei $T < 10$ K ist stärker ausgeprägt bei m- bzw. b-Spektren als im gewöhnlichen $\langle I \rangle$ Spektrum: Die dem Maximum benachbarten Minima haben im $\langle I \rangle$ -Spektrum eine Intensität von 97% $\pm$ 0.1 bezogen auf das Maximum, die der b- bzw. m-Spektren von 95.9% bzw. 96.2% $\pm$ 0.6: b bzw. m zeigen eine vorhandene Struktur deutlicher als $\langle I \rangle$.

4) Das $\langle I \rangle$ -Spektrum ist bei $T = 50$ bzw. 70 K strukturlos (s.o.), im b- und im m-Spektrum sind deutlich Schultern erkennbar, die auf die Struktur der 2 K Emission hinweisen. In einer breitbandigen Lumineszenzbande wird eine Struktur aufgelöst, für die es im normalen Spektrum keinerlei Hinweise gibt. Sie entspricht der vermuteten Progression in e_g Quanten.

5) Durch Vergleich der Lagen der Maxima der $[TeBr_6]^{2-}$ $\langle I \rangle$ -Emission bei $T = 2$ und < 10 K und der $c(\Delta t)$, m und b-Spektren bei $T < 10$ K, 50 und 70 K findet man, daß keine Verschiebung der Struktur bei wachsender Temperatur auftritt, wie es etwa bei $[SeCl_6]^{2-}$ der Fall ist (vgl. 4.2.2.).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Form der gemessenen f(t)-Verteilungen in guter Näherung exponentiell ist, wie es für die Verzerrung tatsächlicher Verteilungen f'(t) statistisch unabhängiger Ereignisse vorhergesagt wird. Die Wellenlängenabhängigkeit der Parameter der Exponentialfunktion ist nicht identisch mit

der von ⟨I⟩, der normalen Intensität, wie es bei der Gültigkeit der Poisson-Statistik für Photon counts erwartet wird. Indirekt wurden also Abweichungen von der Poisson-Statistik gefunden. Für die Anwendung in der Spektroskopie ergibt sich unmittelbar der weitreichende Nutzen, daß durch Messungen mit der time-difference Methode sowohl vorhandene Struktur besser aufgelöst wird als auch Schwingungsfeinstruktur nachgewiesen werden kann, wenn neben dem ⟨I⟩-Spektrum auch das c(Δt)-Spektrum keine Auflösung zuläßt.

4.3.2.2.⟨I⟩ Abhängigkeit der time-difference Methode

Die gemessenen Verteilungen f(t) hängen stark vom Mittelwert ⟨I⟩ ab, s. z.B. Gl.(102). Daher stellt sich die Frage, ob die gemessene Struktur aus den f(t)-Spektren wirklich nicht durch evtl. kleine Änderungen der Intensität ⟨I⟩ mit der Wellenlänge hervorgerufen wird, d.h. es sollte nochmals überprüft werden, ob die neuen Messverfahren nicht lediglich eine "genauere" Auswertung des ⟨I⟩ -Spektrums darstellen.

Die Probe wurde im Flow-Kryostaten soweit abgekühlt, daß im ⟨I⟩ Spektrum eine Struktur sichtbar wird; bei maximalem Fluß ist die Kühlfingertemperatur auf 4.2 K abgesunken. Messungen wurden nun vorgenommen, wobei die Intensität ⟨I⟩ der emittierten Strahlung durch Regelung der Anregungsintensität variiert wurde. Bei vier vorgegebenen Wellenlängen, zwei relativen Minima bzw. Maxima von ⟨I⟩ wurden f(t)-Verteilungen für verschiedene Intensitäten ⟨I⟩ aufgenommen. Dazu wurde ein Graukeil über eine Gewindestange mit einem Motor und einer Steuerung in den Strahlengang des Anregungslichtes gebracht; eine vorgegebene Intensität (= Anzahl der in einer Sekunde vom Detektor registrierten Photon counts)

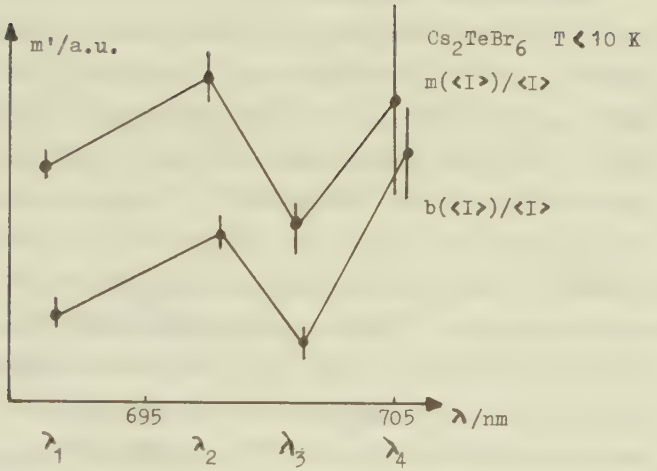


Abb. 27: <I>-Abhängigkeit der Steigungen m bzw. Achsenabschnitte b der Verteilungen f(t). Aufgetragen wurde der Koeffizient m' aus der Anpassung $m(\langle I\rangle) = m' \cdot \langle I\rangle$ bzw. $b(\langle I\rangle) = m' \cdot \langle I\rangle$. Bei den Wellenlängen λ_1, λ_3 hat das normale <I> -Spektrum relative Maxima, bei λ_2, λ_4 relative Minima. Die Verteilungen f(t) zu λ_1, λ_3 unterscheiden sich von denen zu λ_2, λ_4.

ließ sich reproduzierbar auf $\pm$ 0.3% erreichen, sofern die relative Standardabweichung der (nahezu) Poisson-verteilten Photon counts keine höhere Grenze setzten. Die f(t)-Spektren wurden wie in 4.3.2.1. beschrieben ausgewertet: Auftragungen von $c(\Delta t)$, m und b gegen die Intensität bei einer Wellenlänge ergaben in guter Näherung Geraden; dabei wurde ein mittleres $\langle I_o \rangle$ um $\pm$ 5% variiert ($\langle I_o \rangle$ ca. $7.5 \cdot 10^5$ s^{-1}). Die Geradensteigungen, d.h. $c(\Delta t)$ gegen $\langle I \rangle$, m bzw. b gegen $\langle I \rangle$ ausgewertet wie in 3.3.3. und aufgetragen gegen die Wellenlänge, sollten keine Struktur zeigen, wenn die Photon counts der Poisson Statistik genügen (sie hängt nur vom Mittelwert ab). Abb. 27 zeigt die Steigungen der $\langle I \rangle$ Abhängigkeiten vom m bzw. b für vier verschiedene Wellenlängen; die Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerrechnung nach Abschn. 3.3.3.[53]. Man sieht, daß die gemessene Strahlung bei Energien, die im gewöhnlichen $\langle I \rangle$ -Spektrum relativen Maxima entsprechen, andere f(t)-Verteilungen in Abhängigkeit von $\langle I \rangle$ haben als Strahlung, die zu Minima gehört. Die Variation von $\langle I \rangle$ liefert "bei" einem Minimum des normalen Emissionsspektrums eine andere Statistik der Photon counts als bei einem Maximum. Die Verteilungen f(t) sind nicht allein durch den Mittelwert $\langle I \rangle = \mu \cdot t$ bestimmt und damit nicht allein durch die Poisson-Statistik.

Diese Messungen zeigen, daß die $\langle I \rangle$ -Abhängigkeit der Verteilungen f(t) die Feinstruktur bestätigen, die mit den Messungen bei "konstantem" $\langle I \rangle$ gefunden wurden. Die Struktur in den Abb. 24 bis 26 ist keine "Verstärkung" einer evtl. kleinen, bisher nicht gefundenen Struktur im gewöhnlichen $\langle I \rangle$ -Spektrum. Abb. 27 zeigt, daß Strahlung "aus" einem Minimum des $\langle I \rangle$-Spektrums andere f(t)-Verteilungen liefert als solche "aus" einem Maximum.

4.3.3. Ergebnisse für Sn^{++} und Tl^{+} in KJ

Zusätzlich zu den zeitaufgelösten Experimenten an $[TeBr_6]^{2-}$ zur Auflösung von Feinstruktur sollten die neuen Verfahren auch an Substanzen erprobt werden, in deren Emission bisher keine Schwingungsstruktur bekannt ist. Wegen ihrer intensiven Emission bieten sich s^2 Ionen dotiert in verschiedene Wirtsgitter (Alkali- oder Erdalkalihalogenide) an. Einige Verbindungen wie z.B. Au^{-} in KCl[54] oder mehrfach positiv geladene Zentren wie Pb^{++} oder Bi^{3+} zeigen eine Feinstruktur[46,52]. Ausgewählt wurden Einkristalle von Tl^{+} bzw. Sn^{++}, dotiert in KJ. Tl^{+} zeigt nach Anregung mit der 256 nm Linie einer Quecksilber-Höchstdrucklampe in die A-Bande bei einer Probenhaltertemperatur von T = 10 K eine breite unstrukturierte Emission bei etwa 430 nm. Für den angeregten Zustand liegt (T x e)-Kopplung vor[8], eine Progression in einer e_g-Mode ist zu erwarten. Ramanspektren[55] von KJ:Tl^{+} bei T = 15 K liefern Frequenzen im Bereich von etwa 50 bis 120 cm^{-1}:

Rasse	Frequenz/cm^{-1}	str = strong, w = weak, vw = very weak
e_g	55	str
e_g	65	w
e_g	108	vw
e_g	120	w
t_{2g}	64	w

Da die vorhandene Apparatur im interessierenden Spektralbereich relativ unempfindlich ist, ließ sich nur ein Kompromiß zwischen Spaltbreite (sie begrenzt die gemessene Intensität <I> und das Auflösungsvermögen) und Versuchsdauer (Störungen durch Instabilitäten) eingehen. Man findet tatsächlich eine Struktur in der breitbandigen Emission: im untersuchten Spektralbereich von 430 nm

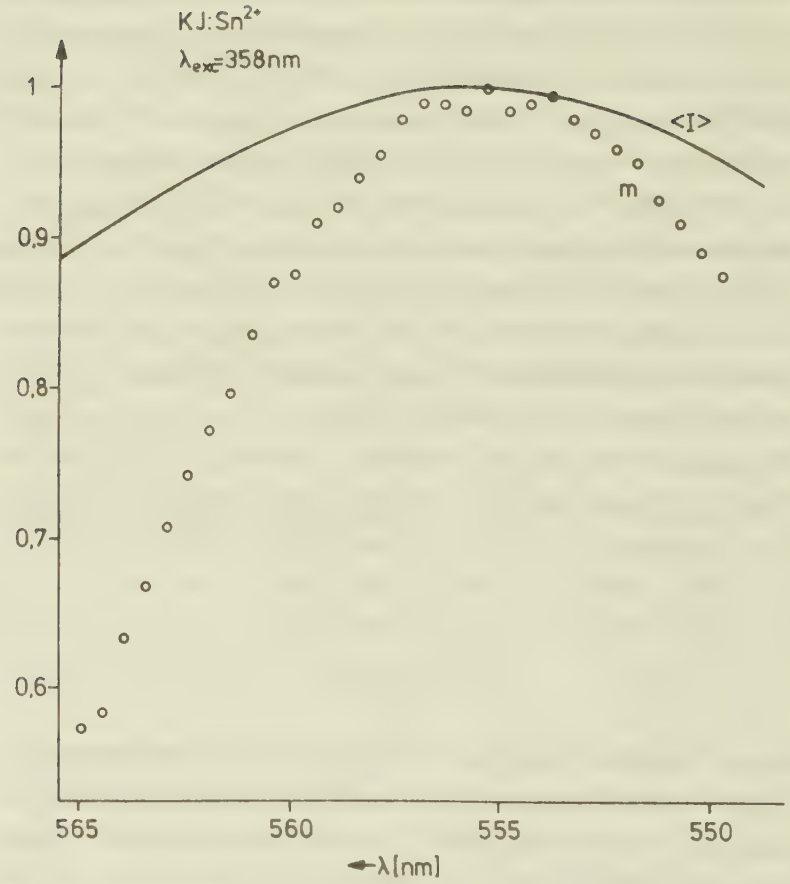


Abb. 28: m Spektrum, d.h. "Steigungen" der f(t)-Verteilungen gegen die Wellenlänge aufgetragen. T = 10 K

bis 424 nm ließ sich eine Progression von 55 cm^{-1} nachweisen ($\pm$ 15 cm^{-1}).

Sn^{++} emittiert im gelben Spektralbereich, für den die Apparatur besser ausgelegt ist. Die Lumineszenz ist kompliziert und von der Anregungswellenlänge abhängig (z.Teil bedingt durch das zweifach geladene Kation[21], jedoch gänzlich ohne Feinstruktur. Bei Anregung mit einer Wolfram-Bandlampe mit vorgeschaltetem Interferenzfilter (λ_{max} = 358 nm, HWB = 7.5 nm) wurde die 10 K Emission untersucht. Das normale $\langle I \rangle$ -Spektrum zeigt im Bereich von 565 nm bis 532 nm nur eine breite, unstrukturierte Bande. Abb. 28 zeigt dagegen ein "zeitaufgelöstes" Spektrum: aufgetragen ist m, d.h. die Steigung der Verteilung f(t) gegen die Wellenlänge. Deutlich ist eine Feinstruktur von ca. 60 cm^{-1} zu erkennen.

Damit ist neben dem Nachweis dynamischer Fluktuationen auch der praktische Nutzen solcher zeitaufgelöster Messungen am Beispiel zweier in KJ dotierter s^2-Systeme gezeigt: in breiten Emissionsbanden läßt sich eine bisher unbekannte Feinstruktur messen.

5. Zusammenfassung

Für zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen wurde ein Meßplatz erstellt, der Lebensdauermessungen von wenigen ns bis zu mehreren zehn ms ebenso gestattet wie die Aufnahme zeitaufgelöster spektraler Verteilungen. Die Apparatur wurde weiter ausgebaut, um sog. dynamische Fluktuationen in der Dauerstrich-Emission angeregter anorganischer Festkörper nachweisen zu können.

Temperaturabhängige mehrkomponentige Abklingzeiten im Bereich von 2 K bis zum Verlöschen der Lumineszenz wurden an Cs_2MX_6, M = Te, X = Cl,Br und Cs_2SeCl_6 gemessen. Die Ergebnisse wurden an einem Drei-Niveau System diskutiert und auftretende Ratenkonstanten sowie die Energielücke ΔE zwischen den angeregten Zuständen bestimmt und anhand der bisher nicht bekannten Verschiebung der 2 K gegen die 10 K cw-Emission bei Cs_2SeCl_6 und Rb_2SeCl_6 bestätigt. Das 2 K Spektrum wird dem Übergang $\Gamma_1^- \rightarrow \Gamma_1^+$ über einen dynamischen Jahn-Teller Effekt zweiter Ordnung im angeregten Zustand zugeordnet; die Feinstruktur des Überganges aus einem nichtbahnentarteten Zustand wurde als e_g- Progression identifiziert. In einem einfachen Modell, das am Zentralion lokalisierte Elektronen voraussetzt, ließen sich die vibronischen Kopplungskonstanten a,b,c für die lineare Kopplung mit Moden der Rasse a_{1g},e_g und t_{2g} berechnen mit dem Ergebnis, daß nur b endlich ist, in Übereinstimmung mit der erstmals beobachteten Feinstruktur an $[TeBr_6]^{2-}$ sowie den Spektren von Se(IV)-Komplexen. Neben der strukturierten 2 bzw. 10 K Emission von $[SeCl_6]^{2-}$ aus Γ_1^- bzw. Γ_4^- wurden zeitaufgelöste spektrale Verteilungen aufgenommen, die die Messung einer schwachen und langlebigen Lumineszenz ermöglichten. Diese dritte Emission

ist unstrukturiert; als angeregter Zustand wird ein Folgeterm zu Γ_4^- zugeordnet, der sich durch Berücksichtigung bilinearer vibronischer Kopplungsglieder ergibt.

Eine Theorie zur Beschreibung von Energiedissipation und irreversiblen photophysikalischen Prozessen wurde dargestellt und mit herkömmlichen Methoden verglichen. Die vorhergesagten dynamischen Fluktuationen im Photonenfluß eines stationären Lumineszenzexperimentes wurden durch verschiedene zeitaufgelöste Experimente nachgewiesen. Die Häufigkeitsverteilung gemessener Photonen innerhalb kleiner Zeiten (typisch 10 μs) zeigt Abweichungen von der Poisson Statistik, die von der Wellenlänge abhängen und die vermutete Feinstruktur des Überganges enthalten. Neue Verfahren zur Untersuchung dynamischer Fluktuationen wurden entwickelt, indem statt Photonen in bestimmten Zeitfenstern zu zählen, die zeitlichen Abstände zwischen nacheinander registrierten Photonen gemessen wurden. Die Anzahl aller "Photonenpaare", die einen Abstand von höchstens Δt haben, zeigen die erwartete Struktur. Mit wachsendem Δt wird sie geringer und geht für Δt gegen ∞ in das nichtaufgelöste gewöhnliche Spektrum über. Die gemessenen Häufigkeitsverteilungen für das Auftreten des Abstandes t zwischen zwei Photonen wurde auf charakteristische Eigenschaften hin untersucht. Das normale Emissionsspektrum von $[TeBr_6]^{2-}$ zeigt nur bei $T \leqslant 10$ K eine Schwingungsfeinstruktur; zeitaufgelöste Messungen an der cw-Lumineszenz weisen diese Struktur noch bei T = 70 K auf.

Der praktische Nutzen als Methode zur Auflösung von Feinstruktur in breiten Banden und damit zur Bestimmung der Gleichgewichts-

geometrien angeregter Elektronenzustände wurde an $[TeBr_6]^{2-}$ demonstriert und auf Tl^+ bzw. Sn^{++} in KJ angewandt. Feinstruktur, d.h. eine Progression von ca. 55 cm^{-1} bzw. 65 cm^{-1} ließ sich in der Lumineszenz messen, die bisher als unstrukturiert galt.

6.1. Die Ableitungen $\partial V/\partial Q_i$ für i=1,2,...,6 ; Erläuterungen siehe Abschn. 2.4.1.2., vgl.[56]

$$Q_1(a_{1g}) = 6^{-1/2}(X_1+Y_2+Z_3-X_4-Y_5-Z_6)$$
$$Q_2(e_g) = 3^{-1/2}(\tfrac{1}{2}(-X_1-Y_2+X_4+Y_5)+Z_3-Z_6)$$
$$Q_3(e_g) = 1/2(X_1-Y_2-X_4+Y_5)$$
$$Q_4(t_{2g}) = 1/2(Y_1+X_2-Y_4-X_5)$$
$$Q_5(t_{2g}) = 1/2(Z_1+X_3-Z_4-X_6)$$
$$Q_6(t_{2g}) = 1/2(Z_2+Y_3-Z_5-Y_6)$$

$$\partial V/\partial Q_1 \;\Big|\; \tfrac{35}{3}(\tfrac{2\gamma}{7})^{1/2} q\, R^{-6}\, r^4\left[(\tfrac{1}{12})^{1/2}(7^{1/2}Y_4^0+(\tfrac{5}{2})^{1/2}(Y_4^4+Y_4^{-4}))\right]$$

$$\partial V/\partial Q_2 \;\Big|\; \tfrac{18}{5}(\tfrac{5\gamma}{3})^{1/2} q\, R^{-4}\, r^2\, Y_2^0 + \tfrac{25}{3}(\tfrac{\gamma}{5})^{1/2} q\, R^{-6}\, r^4\left[(\tfrac{1}{12})^{1/2}(5^{1/2}Y_4^0-(\tfrac{7}{2})^{1/2}(Y_4^4+Y_4^{-4}))\right]$$

$$\partial V/\partial Q_3 \;\Big|\; \tfrac{18}{5}(\tfrac{5\gamma}{3})^{1/2} q\, R^{-4}\, r^2\left[(\tfrac{1}{2})^{1/2}(Y_2^2+Y_2^{-2})\right] + \tfrac{25}{3}(\tfrac{\gamma}{5})^{1/2} q\, R^{-6}\, r^4\left[-(\tfrac{1}{2})^{1/2}(Y_4^2+Y_4^{-2})\right]$$

$$\partial V/\partial Q_4 \;\Big|\; 4(\tfrac{3\gamma}{5})^{1/2} q\, R^{-4}\, r^2\left[(\tfrac{1}{2})^{1/2} i(Y_2^2-Y_2^{-2})\right] + \tfrac{2}{3}(5\gamma)^{1/2} q\, R^{-6}\, r^4\left[-(\tfrac{1}{2})^{1/2} i(Y_4^2-Y_4^{-2})\right]$$

$$\partial V/\partial Q_5 \;\Big|\; 4(\tfrac{3\gamma}{5})^{1/2} q\, R^{-4}\, r^2\left[(\tfrac{1}{2})^{1/2}\,(Y_2^1-Y_2^{-1})\right] + \tfrac{2}{3}(5\gamma)^{1/2} q\, R^{-6}\, r^4\left[\tfrac{1}{4}\,7^{1/2}(Y_4^3-Y_4^{-3})+(Y_4^1-Y_4^{-1})\right]$$

$$\partial V/\partial Q_6 \;\Big|\; -4(\tfrac{3\gamma}{5})^{1/2} q\, R^{-4}\, r^2\left[(\tfrac{1}{2})^{1/2} i(Y_2^1+Y_2^{-1})\right] + \tfrac{2}{3}(5\gamma)^{1/2} q\, R^{-6}\, r^4\left[\tfrac{1}{4}17^{1/2}(Y_4^3+Y_4^{-3})-(Y_4^1+Y_4^{-1})\right]$$

6.2. Angaben zur time-gate Methode

Der Inhalt dieses Abschnittes ist publiziert:

Vibrational structure of complex compound emission spectra measured by dynamical photon flux fluctuations as predicted in quantum theory of irreversible processes.

Joachim Degen and Hans-Herbert Schmidtke;

Theoret. Chim. Acta (Berl.) 67, 33-36 (1985)

6.3. Angaben zur time-difference Methode

Der Inhalt dieses Abschnittes ist ebenfalls publiziert:

Observation of dynamically induced fluctuations of the photon flux and resolution of the broad luminescence band of Cs_2TeBr_6.

Joachim Degen and Hans-Herbert Schmidtke,

C.A. Chatzidimitriou-Dreismann, Iwan N. Stranski Inst. TU Berlin;

Theoret. Chim. Acta (Berl.) 67, 37-42 (1985)

7. Literaturverzeichnis

(1) L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik Band III: Quantenmechanik, Akademie-Verlag Berlin 1979

(2) Landolt Börnstein, Band 1, Teil 1, Kap. 1312: Terme und Spektrallinien, Springer 1950

(3) C.J. Ballhausen, Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes, Mc Graw Hill 1979

(4) I.B. Bersuker, The JTE and Vibronic Interactions in Modern Chemistry, Plenum Press 1984

(5) C.D. Flint, Coord. Chem. Rev. 14, 47 (1974)

(6) H. Kupka, Mol. Phys. 37(6), 1683 (1979)

(7) R. Englman, JTE in Molecules and Crystals, J. Wiley 1972

(8) A. Fukuda, Phys. Rev. B 1(10), 4161 (1970)

(9) F. Dushinsky, Acta Phys. Chim. URRS 7, 220 (1937)

(10) G. Olbrich, H. Kupka, Z. Naturforschung 38a, 937 (1983)

(11) H.A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A161, 220 (1937)

(12) H.A. Jahn, Proc. Roy. Soc. A164, 117 (1938)

(13) J.S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press 1961

(14) R.G. Pearson, J. Molec. Structure 103, 25 (1983)

(15) R. Wernicke, H. Kupka, W. Ensslin, H.-H. Schmidtke, Chem. Phys. 47, 235 (1980)

(16) D.J. Stufkens, A. Schenk, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 89, 1185 (1970)

(17) A. Ranfagni, Phys. Rev. Lett. 28(12), 743 (1972)

(18) M. Bacci, A. Ranfagni, M.I. Fontana, G. Viliani, Phys. Rev. B 11(8), 3052 (1975)

(19) D. Mugnai, A. Ranfagni, G. Viliani, Phys. Rev. B 25(6), 4284 (1982)

(20) M. Bacci, The Role of Vibronic Coupling ...., Structure and Bonding 55, 67 - 99 (1983)

(21) Y. Kamishina, P.W.M. Jacobs, D.J. Simkin, J.P. Martin, K. Oyama-Gannon, D. Le Si Dang, Phys. Rev. B 22(6), 3010 (1980)

(22) H. Eyring, J. Walter, E. Kimball, Quantum Chemistry, J.Wiley&Sons 1944

(23) H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeld-Theorie, Akademische Verlagsgesellschaft 1967

(24) S.H. Lin, Radiationless Transitions, Academic Press 1980

(25) W. Siebrand, J. Chem. Phys. 46(2), 440 (1967)

(26) K.F. Freed, Energy dependance of Electronic Relaxation Processes in Plyatomic Molecules, F.K. Fong, Ed. Topics of Applied Physics Vol. 15, Springer 1976

(27) H. Kupka, Mol. Phys. 36(3), 685 (1978)

(28) S.H. Lin, J. Chem. Phys. 44(10), 3759 (1966)

(29) H. Kupka, H.-H. Schmidtke, Mol. Phys. 43(2), 451 (1981)

(30) J. Kupka, Chem. Phys. Letters 41(1), 114 (1976)

(31) G. Blasse, G.J. Dirksen, P.A.M. Berdowski, Chem. Phys. Letters 112(4), 313 (1984)

(32) J.F. Ackerman, Mater. Res. Bull. 19,783 (1984)

(33) I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch 1974

(34) B. Di Bartolo, Optical Interactions in Solids, Wiley 1968

(35) C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, Int. J. Quantum Chem. 23 1505 (1983)

(36) C.A. Chatzidimitriou-Dreismann, J. Chem. Phys. 80(1), 561 (1984)

(37) C.A. Chatzidimitriou-Dreismann, E. Lippert, Int. J. Quantum Chem. Symp. 16 195 (1982)

(38) A. Messiah, Quantenmechanik Band I, W. de Gruyter 1976

(39) I. Prigogine, Vom Sein zum Werden, Piper&Co, München 1979

(40) A. Fitzan, J. Jortner, P.M. Rentzepis, Proc. Roy. Soc. Lond. A327, 367 (1972)

(41) M. Alonso, E.J. Finn, Fundamental University Physics, Vol. II ch. 19.11, Addison Wesley 1974

(42) K. Schmitt, Verhandl. DPG (VI) 20, 1022 (1985)

(43) B. Saleh, Photoelectron Statistics, Springer 1978

(44) H.Z. Cummins, E.R. Pike Eds, Photon Correlations and Light Beating Spectroscopy, Plenum Press 1974

(45) D.J.S. Birch, R.E. Imhof; Rev. Sci. Instr. 52(8), 1206 (1981)

(46) A.E. Hughes, G.P. Pells, Phys. Stat. Sol. (b) 71, 707 (1975)

(47) A.F. Ellervee, Phys. Stat. Sol. (b) 83, 91 (1977)

(48) N. Yamashita, T. Ohira, H. Mizuochi, S. Asano, J. Phys. Soc. Japan 53(1), 419 (1984)

(49) N. Yamashita, S. Iwasaki, S. Asano, M. Ohishi, K. Ohori, J. Phys. Soc. Japan 53(12), 4425 (1984)

(50) D.L.S. Dang, R. Romestain, D. Simkin, A. Fukuda, Phys. Rev. B 18(7), 2989 (1978)

(51) A. Fukuda, A. Matsushima, J. Matsunaga, J. Lumin. 12, 139 (1976)

(52) A.C. van der Steen, L.T.F. Dijcks, Phys. Stat. Sol. (b) 104, 283 (1981)

(53) A.R. Miller, BASIC Programs for scientists and engineers, Sybex 1983

(54) M. Krause, F. Fischer, J. Lumin. 4, 335 (1971)

(55) R.T. Harley, J.B. Page, C.T. Walker, Phys. Rev. B 3(4), 1365 (1971)

(56) H. Kupka, R. Wernicke, W. Enßlin, H.-H. Schmidtke, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 51, 297 (1979)

Lebenslauf

Joachim Degen, geboren am 27.4.1955 in Gronau/Westfalen
Eltern: Dieter Degen
Marie-Luise Degen, geb. Kastens

1961-1965	Volksschule Neuss
1965-1970	Städt. Realschule für Jungen Neuss
1970-1973	Staatl. Quirinus-Gymnasium Neuss
1973	Abitur
1973-1975	Wehrdienst
WS 75/76	Beginn des Physik-Studiums an der Universität Düsseldorf
1980	Eheschließung mit Barbara Degen, geb. Harms
SS 81	Diplom
seit Juli 1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf
September 1981	Geburt der Tochter Kathrin
März 1984	Geburt der zweiten Tochter Iris
Juli 1981- Mai 1985	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H.-H. Schmidtke